

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 10-273507
(43)Date of publication of application: 13.10.1998

(51)Int.Cl. C08F110/06
// C08F 4/642

(21)Application number: 09-077250
(22)Date of filing: 28.03.1997

(71)Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP
(72)Inventor: TAYANO TAKAO
UCHINO HIDEFUMI
IOKU ATAU
KUWABARA AKIRA

(54) PROPYLENE POLYMER**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a propylene polymer having a specific positional irregularity based on specific amounts of the 2,1- and 1,3-insertions which is excellent in rigidity, thermal resistance, moldability, chemical resistance, gloss, transparency and impact resistance.

SOLUTION: Provided is a propylene polymer satisfying the following requirements: (A) 97% or more in terms of the isotactic triad proportion of head to tail propylene chain units as measured by ^{13}C -NMR, (B) 0.5 to 2.0% in terms of the proportion of positionally irregular units derived from 2,1-insertion of propylene monomer and 0.06 to 0.4% in terms of the proportion of positionally irregular units derived from 1,3-insertion of propylene monomer, as measured by ^{13}C -NMR, and (C) 10,000 to 1,000,000 in terms of the weight average molecular weight M_w as measured by gel permeation chromatography(GPC).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Isotactic triad fraction of this invention is very high, and it relates to the new propylene polymer which has a location irregular unit based on 2 of the amount of specification, and 1-insertion, and a location irregular unit based on 1 and 3-insertion.

[0002]

[Description of the Prior Art] Its attention is paid to the description of excelling in rigidity, thermal resistance, a moldability, transparency, and chemical resistance, and the propylene polymer is widely used for various applications, such as various industrial use ingredients, various containers, daily necessities, a film, and fiber.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the conventional propylene polymer did not necessarily have transparency, enough impact strength-proof, etc. depending on the application. For this reason, it not only excels in rigidity, thermal resistance, a moldability, and chemical resistance, but an appearance of the propylene polymer excellent in transparency and impact strength-proof is desired.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention is made in view of such a situation, and its isotactic triad fraction is high. It is a thing aiming at offering the new propylene polymer which has a location irregular unit based on 2 of the amount of specification, and 1-insertion, and a location irregular unit based on 1 and 3-insertion. Although the propylene polymer which has the description of the following conditions (A), (B), and (C) is excellent in rigidity, thermal resistance, a moldability, and gloss, it is based on the knowledge of having high transparency and impact strength-proof.

[0005] Therefore, the propylene polymer by this invention is characterized by satisfying the following conditions (A), (B), and (C).

(A) The isotactic triad fraction measured by $^{13}\text{C-NMR}$ of the propylene unit chain section which consists of a head to tail linkage is 97% or more, (B) 2 of the propylene monomer under [all] propylene insertion and the percentage of the location irregular unit based on 1-insertion which were measured by $^{13}\text{C-NMR}$ are 0.5 – 2.0%, and — a propylene — a monomer — one — three — insertion — being based — a location — irregular — a unit — a rate — 0.06 – 0.4 — % — it is — the range — it is — things — (— C —) — gel permeation chromatography (GPC) — having measured — weight average molecular weight — M_w — the range of 10,000–1,000,000 — it is .

[0006]

[Embodiment of the Invention]

the isotactic triad fraction (namely, propylene unit 3 chain with the direction same [that each propylene unit joins together by the head-tail among propylene unit 3 chains of the arbitration in a polymer chain] of methyl branching in a propylene unit comparatively) measured by $^{13}\text{C-NMR}$ of the propylene unit chain section which the propylene polymer by <propylene polymer> this invention becomes from a head to tail linkage first is ** 98% or more preferably 97% or more. In addition, isotactic triad fraction is hereafter indicated to be mm molar fraction.

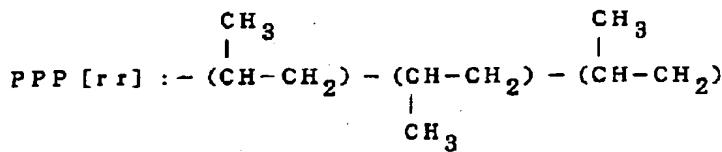
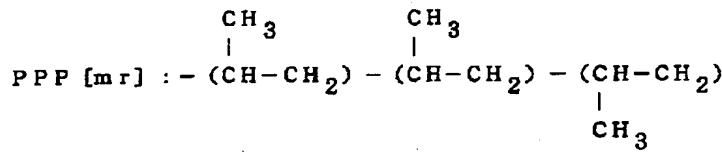
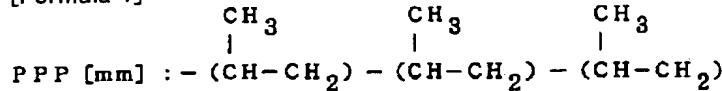
[0007] Here, the measuring method of $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum is as follows. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum was measured by the proton perfect decoupling method at 130 degrees C, after making it dissolve completely in the solvent which added deuteration benzene about 0.5ml which is a lock solvent about a 350–500mg sample at o-dichlorobenzene about 2.0ml in the sample tubing for 10mmphiNMR. The Measuring condition chose flip angle-type 65degree and more than pulse-separation 5T1 (value of the longest [1 / T] of a methyl group among spin lattice relaxation time). Since T1 of a methylene group and a methine group is shorter than a methyl group in a propylene polymer, in this Measuring condition, recovery of magnetization of all carbon is 99% or more.

[0008] The head to tail linkage of the chemical shift was carried out, the methyl group of the 3rd unit eye of propylene unit 5 chain with the same direction of methyl branching was set up as 21.8 ppm, and the chemical shift of other carbon peaks was based on this. On these criteria, the peak based on the methyl group of the 2nd unit eye in the propylene unit 3 chain the peak based on the methyl group of the 2nd unit eye in the propylene unit 3 chain shown by PPP [mm] is the peak based on the methyl group of the 2nd unit eye in the propylene unit 3 chain shown by PPP [mr] is indicated to be to the range of 21.3–22.2 ppm by PPP [mr] is indicated to be to the range of 20.5–21.3 ppm by PPP [rr] appears in the range of 19.7–20.5 ppm.

[0009] Here, PPP [mm], PPP [mr], and PPP [rr] are shown as follows, respectively.

[0010]

[Formula 1]

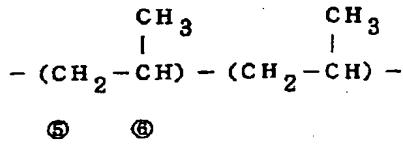
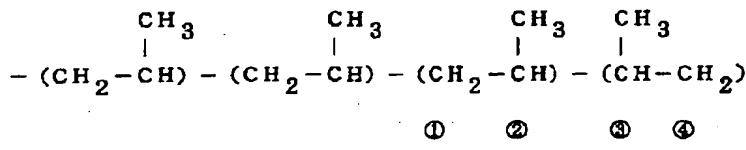


Furthermore, the propylene polymer of this invention carries out the amount content of specification of the substructure (I) of the following including the location irregular unit based on 2 of propylene, 1-insertion and 1, and 3-insertion, and the (II).

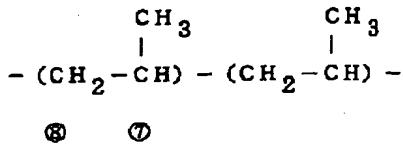
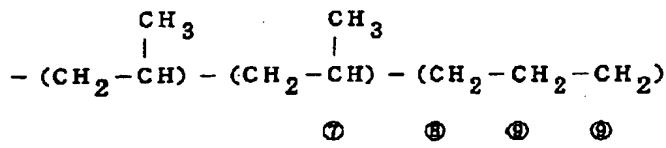
[0011]

[Formula 2]

構造 (I)



構造 (II)



The location irregularity which generates such a substructure at the time of the polymerization of a propylene polymer is considered to be the cause. A propylene monomer is usually 2 and 1-insertion, or 1 and 3 rarely, although a methylene side is 1 and 2-insertion combined with a catalyst. - It may insert. The monomer by which the polymerization was carried out by 2 and 1-insertion forms the location irregular unit expressed with the aforementioned substructure (I) in a polymer chain. Moreover, the monomer by which the polymerization was carried out by 1 and 3-insertion forms the location irregular unit expressed with the aforementioned substructure (II) in a polymer chain.

[0012] mm molar fraction in all the polymers chain of the propylene polymer concerning this invention is expressed with the following formula. By the way, in the substructure (II), the methyl group has disappeared by one piece as a

result of 1 and 3-insertion.

[0013]

[Equation 1]

$$\text{メチル基 (21.1~21.8 ppm) の面積} - 3 \times \frac{(A\text{①} + A\text{②} + A\text{③} + A\text{④} + A\text{⑤} + A\text{⑥})}{6}$$

$$\text{面積} (\%) = \frac{\Sigma \text{CH}_3 - 4 \times (A\text{①} + A\text{②} + A\text{③} + A\text{④} + A\text{⑤} + A\text{⑥})}{6} - \frac{(A\text{⑦} + A\text{⑧} + A\text{⑨})}{3}$$

In this formula, ΣCH_3 shows the area of all methyl groups (19-22 ppm). Moreover, A^{**} , A^{**} , and A^{**} are 42.3 ppm, 35.9 ppm, 38.6 ppm, 30.6 ppm, 36.0 ppm, 31.5 ppm, 31.0 ppm, 37.2 ppm, and 27.4 ppm in area, and show a substructure (I) and the abundance ratio of the carbon shown in (II), respectively.

[0014] Moreover, 2, 1 to all propylene insertion – The inserted propylene is 1 and 3 comparatively. – The rate of the inserted propylene was calculated by the following formula.

[0015]

[Equation 2]

$$2, 1 - \text{挿入割合} (\%) = \frac{(A\text{①} + A\text{②} + A\text{③} + A\text{④} + A\text{⑤} + A\text{⑥}) / 6}{27 \sim 48 \text{ ppm の積分値の和}} \times 1000 \times \frac{1}{5}$$

$$1, 3 - \text{挿入割合} (\%) = \frac{(A\text{⑦} + A\text{⑧} + A\text{⑨}) / 6}{27 \sim 48 \text{ ppm の積分値の和}} \times 1000 \times \frac{1}{5}$$

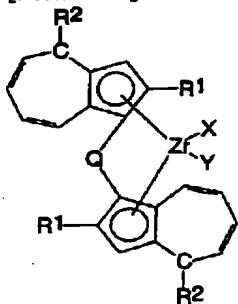
The propylene polymer by this invention is the homopolymer of a propylene substantially. However, to alpha olefins other than a small amount of propylene (ethylene is included), for example, a propylene, as long as the conditions (A) about a propylene insertion mode and (B) are satisfied, you may be a copolymer with the alpha olefin of the amount to 6.0-mol %.

[0016] Especially limitation will not be carried out if the method of manufacturing the propylene polymer by <manufacture of propylene polymer> this invention gives the propylene homopolymer with which are satisfied of the above-mentioned physical properties. A catalyst system suitable also in it to manufacture the polymer of this invention Component ** as been a metallocene catalyst, for example, shown below : At least one sort of metallocene compounds chosen from the transition-metals compound mentioned later, Component **: A [**-1] aluminum oxy compound, [**-2] Lewis acid, It is the catalyst which serves as an ionicity compound which it reacts with [**-3] component ** and can change component ** into a cation, or at least one sort of compounds which were chosen from the group which consists of a [**-4] ion-exchange nature sheet silicate from a component **: organoaluminium compound if needed. The polymer by this invention is obtained by carrying out the polymerization of the propylene to the bottom of existence of said catalyst preferably.

Component ** which forms a desirable olefin polymerization catalyst in manufacturing the propylene polymer by component ** this invention: A transition-metals compound is a transition-metals compound expressed with the following general formula (I).

[0017]

[Formula 3]



Q shows the affinity radical which constructs a bridge in two conjugation five membered ring ligands here, and M shows the metal atom chosen from titanium, a zirconium, and a hafnium. [— X and Y show the hydrogen atom combined with M, a halogen atom, a hydrocarbon group, an alkoxy group, the amino group, a nitrogen content hydrocarbon group, the Lynn content hydrocarbon group, or a silicon content hydrocarbon group. The hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 and a carbon number R1, respectively The halogenated hydrocarbon radical of 1-20, a silicon content hydrocarbon group, a nitrogen content hydrocarbon group, an oxygen content hydrocarbon group, a

boron content hydrocarbon group, and the Lynn content hydrocarbon group are shown, and, as for R2, a carbon number shows the aryl group of 6-16 further, respectively.]

Q expresses the divalent affinity radical which constructs a bridge in two conjugation five membered ring ligands. For example The (b) carbon numbers 1-20, the desirable divalent hydrocarbon group of 1 - 12**, (**) — a silylene radical thru/or an oligo silylene radical, carbon numbers (Ha) 1-20, the silylene that has the hydrocarbon group of 1 - 12** as a substituent preferably, or an oligo silylene radical — A (d) germirene group or the germirene group which has the hydrocarbon group of the (e) carbon numbers 1-20 as a substituent is illustrated. A thing desirable also in this is a silylene radical which has an alkylene group and a hydrocarbon group as a substituent.

[0018] even when X and Y are the same independently respectively — you may differ — (**) — hydrogen and (**) — a halogen, carbon numbers (Ha) 1-20, and the carbon numbers 1-20 that contain the hydrocarbon group of 1 - 12** or (d) oxygen, nitrogen, or silicon preferably — the hydrocarbon group of 1 - 12** is shown preferably. Among these, a desirable thing can illustrate hydrogen, chlorine, methyl, isobutyl, phenyl, a dimethyl amide, a diethyl amide group, etc.

[0019] As for R1, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 and a carbon number express the halogenated hydrocarbon radical of 1-20, a silicon content hydrocarbon group, a nitrogen content hydrocarbon group, an oxygen content hydrocarbon group, a boron content hydrocarbon group, and the Lynn content hydrocarbon group, and, specifically, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a hexyl group, an octyl radical, a phenyl group, a naphthyl group, a butenyl group, a swine dienyl radical, etc. are illustrated. Moreover, the methoxy group and ethoxy radical which contain a halogen, silicon, nitrogen, oxygen, boron, Lynn, etc. in addition to a hydrocarbon group, a phenoxy group, a trimethylsilyl radical, a diethylamino radical, a diphenylamino radical, a pyrazolyl radical, an indolyl radical, a dimethylphosphino radical, a diphenylphosphino radical, a diphenyl boron radical, a dimethoxy boron radical, etc. can be illustrated as a typical example. It is desirable that it is a hydrocarbon group and it is [among these] desirable especially that they are especially methyl, ethyl, propyl, and butyl.

[0020] A carbon number shows the aryl group of 6-16, and R2 is specifically phenyl, alpha-naphthyl, beta-naphthyl, anthracenyl, phenan toyl, pyrenyl, acenaphthyl, phenalenyl, ASEAN TORIRENIRU, etc. Moreover, as for these aryl groups, a halogen, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and a carbon number may be permuted by the halogenated hydrocarbon radical of 1-20, the nitrogen content hydrocarbon group, the oxygen content hydrocarbon group, the boron content hydrocarbon group, and the Lynn content hydrocarbon group. Phenyl and naphthyl are [among these] desirable.

[0021] M is a metal chosen from titanium, a zirconium, and a hafnium, and is a zirconium preferably.

[0022] The following can be mentioned as an example of un-limiting—of the above-mentioned transition-metals compound.

(1) Methylenebis Zirconium dichloride (2) methylenebis (2-ethyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride (3) methylenebis (4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride (2-methyl-4-phenyl dihydroazulenyl) (4) Methylenebis Zirconium dichloride (4-naphthyl dihydroazulenyl) (5) Ethylene screw Zirconium dichloride (6) ethylene screw (2-ethyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride (7) ethylene screw (4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride (2-methyl-4-phenyl dihydroazulenyl) (8) Ethylene screw Zirconium dichloride (4-naphthyl dihydroazulenyl) (9) Isopropylidene screw Zirconium dichloride (10) isopropylidene screw (2-ethyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride (11) isopropylidene screw (4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride (2-methyl-4-phenyl dihydroazulenyl) (12) Isopropylidene screw Zirconium dichloride (4-naphthyl dihydroazulenyl) (13) Dimethyl silylene screw Zirconium dichloride (14) dimethyl silylene screw (2-ethyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride (15) dimethyl silylene screw (4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride (2-methyl-4-phenyl dihydroazulenyl) (16) Dimethyl silylene screw Zirconium dichloride (4-naphthyl dihydroazulenyl) (17) Phenylmethyl silylene screw A zirconium dichloride (18) phenylmethyl silylene screw (2-ethyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride (19) phenylmethyl silylene screw (2-methyl-4-phenyl dihydroazulenyl) Zirconium dichloride (4-phenyl dihydroazulenyl) (20) Phenylmethyl silylene screw Zirconium dichloride (4-naphthyl dihydroazulenyl) (21) Diphenyl silylene screw Zirconium dichloride (22) diphenyl silylene screw (2-ethyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride (23) diphenyl silylene screw (4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium JIKURO (2-methyl-4-phenyl dihydroazulenyl) Lido (24) Diphenyl silylene screw Zirconium dichloride (4-naphthyl dihydroazulenyl) (25) Dimethylgermirene screw Zirconium dichloride (26) dimethylgermirene screw (2-ethyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride (27) JI (2-methyl-4-phenyl dihydroazulenyl) Methyl germirene screw (4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride (28) dimethylgermirene screw (4-naphthyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride etc. is illustrated. Especially in these, dimethyl silylene screw (2-methyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride and dimethyl silylene screw (2-ethyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride are desirable.

[0023] In addition, based on the structure of the compound before complexing of 2 shown in said general formula (1), and the transition-metals compound which has 4-permutation azulene frame, the volume (Nankodo) organic chemistry life chemistry nomenclature (above) Kenzo Hirayama and for Kazuo Hirayama performed the nomenclature. Moreover, the transition-metals compound which has the hydronium azulene frame shown above 1, a 4-dihydroazulene, 2, a 4-dihydroazulene, 3, a 4-dihydroazulene, 3a, a 4-dihydroazulene, 4, the transition-metals compound obtained from the compound before complexing which has a 8a-dihydroazulene frame, Or [whether it is the transition-metals compound obtained from the mixture of the compound before complexing which has these frames, and] 1, a 6-dihydroazulene, 2, a 6-dihydroazulene, 3, a 6-dihydroazulene, 3a, a 6-dihydroazulene, 6, the transition-metals compound obtained from the compound before complexing which has a 8a-dihydroazulene frame, Or [whether they are the mixture of the compound before complexing which has these frames, or the transition-

metals compound obtained, and] 1, a 8-dihydroazulene, 2, a 8-dihydroazulene, 3, a 8-dihydroazulene. It means that they are the transition-metals compound obtained from the compound before complexing which has a 3a, 8-dihydroazulene, 8, and 8a-dihydroazulene frame, or the transition-metals compound obtained from the mixture of the compound before complexing which has these frames.

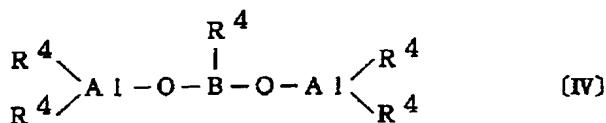
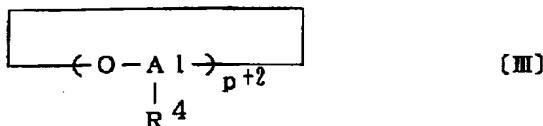
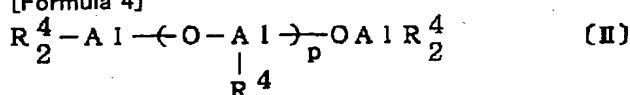
[0024] Moreover, both these both [one side or] of chloride can also illustrate the compound which replaced a bromine, iodine, hydrogen, methylphenyl, benzyl, the alkoxy ** dimethyl amide, the diethyl amide, etc. Furthermore, the compound which replaced titanium, a hafnium, etc. can also be illustrated instead of the above-mentioned zirconium.

[0025] The ionicity compound which component ** component ** reacts with component [a component [**-1]:aluminum oxy compound, component [**-2]:Lewis acid, and] [**-3]:component **, and can change component ** into a cation, or a component [**-4]: They are at least one sort of compounds chosen from the group which consists of an ion-exchange nature sheet silicate. Here, the thing with Lewis acid can also be regarded as "an ionicity compound which it reacts with component ** and can change component ** into a cation." Therefore, suppose that the compound belonging to both "Lewis acid" and "ionicity compound which it reacts with component ** and can change component ** into a cation" is understood as the thing belonging to either.

[0026] As an aluminum oxy compound (component [**-1]), the compound specifically expressed with the following general formula [II], [III], or [IV] is desirable.

[0027]

[Formula 4]



here — p — 0-40 — desirable — 2-30, and a number — it is — R4 — hydrogen or hydrocarbon residue — desirable — carbon numbers 1-10 — carbon numbers 1-6 and ** are shown especially preferably. Moreover, R4 which has more than one may be the same respectively, or may differ.

A general formula [II] and the compound of [III] are compounds called alumoxane, and are a product obtained by the reaction of one kind of trialkylaluminium or two or more kinds of trialkylaluminums, and water. Specifically, the trialkylaluminium of one kind of (b), the methylalumoxane obtained from water, ethylalumoxane, propyl alumoxane, butylalumoxane, isobutylalumoxane, the trialkylaluminium of two kinds of (b)s and the methylethyl alumoxane obtained from water, methylbutyl alumoxane, methyl isobutylalumoxane, etc. are illustrated. In these, especially desirable things are methylalumoxane and methyl isobutylalumoxane.

[0028] These alumoxane can also be used [also using two or more sorts together by the inside of each group, and each between groups one, or] together with other alkylaluminium compounds, such as trimethylaluminium, triethylaluminium, triisobutylaluminium, and dimethyl aluminum chloride, possible.

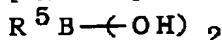
[0029] These alumoxane can be prepared under well-known various conditions. Specifically, the following approaches can be illustrated.

[0030] (b) The approach to which trialkylaluminium is made to react with direct water using suitable organic solvents, such as toluene, benzene, and the ether, The salt hydrate which has (b) trialkylaluminium and water of crystallization, for example, a copper sulfate, The approach to which the hydrate of an aluminum sulfate, the approach and trialkylaluminium (Ha) which are made to react, and the moisture into which silica gel etc. was infiltrated are made to react, (d) trimethylaluminium and triisobutylaluminum are mixed. How to make it react with direct water using suitable organic solvents, such as toluene, benzene, and the ether, (e) trimethylaluminium and triisobutylaluminum are mixed. The salt hydrate which has water of crystallization, for example, a copper sulfate, an aluminum sulfate and a hydrate, After infiltrating moisture into an approach, (**) silica gel, etc. which carry out a pyrogenetic reaction and processing by triisobutylaluminum, The approach, (g) methylalumoxane, and isobutylalumoxane which carry out additional processing by trimethylaluminum are compounded by the well-known approach. How to put the salt which has water of crystallization, such as copper-sulfate 5 monohydrate, into aromatic hydrocarbon solvents, such as the approach of carrying out specified quantity mixing of the these 2 component, and carrying out a pyrogenetic reaction, (h) benzene, and toluene, and make it react with the about -40-

40-degree C bottom trimethylaluminum of a temperature condition. In this case, the amounts of the water used are usually 0.5-1.5 in a mole ratio to trimethylaluminum. Thus, the obtained methylalumoxane is the polymer of linear or annular organic aluminum.

[0031] The compound expressed with a general formula [IV] is one kind of trialkylaluminum or two or more kinds of trialkylaluminums, and [0032].

[Formula 5]



it can come out and can obtain by the reaction of 10:1-1:1 (mole ratio) with the alkyl boron acid (here — R5 — carbon numbers 1-10 — carbon numbers 1-6 and ** are shown preferably) expressed. concrete — (**) — trimethylaluminum, the reactant of 2:1 of a methyl boron acid, and (**) — triisobutylaluminum, 2:1 reactants of a methyl boron acid and trimethylaluminum (Ha), triisobutylaluminum, 1:1:1 reactants of a methyl boron acid and (d) trimethylaluminum, 2:1 reactants of an ethyl boron acid, (e) triethylaluminum, 2:1 reactants of a butyl boron acid, etc. are illustrated. The compound of these general formulas [IV] is possible also for using two or more sorts, and can also be used together with other alkylaluminum compounds, such as alumoxane expressed with a general formula [II] or [III], and trimethylaluminum, triethylaluminum, triisobutylaluminum, dimethyl aluminum chloride.

[0033] moreover, Lewis acid (component [**-2]) — if especially component ** is used as Lewis acid convertible into a cation, various organic boron compounds, a metal halogenated compound, or solid acid is illustrated. concrete — (**) — triphenyl boron and tris (3, 5-difluoro phenyl) boron — Organic boron compounds, such as tris (pentafluorophenyl) boron, a (b) aluminum chloride, The aluminium bromide, an aluminium iodide, a magnesium chloride, a magnesium bromide, Magnesium iodide, a chlorination magnesium bromide, chlorination magnesium iodide, bromination — magnesium iodide, a magnesium chloride hydride, and magnesium chloride hydro oxide — magnesium bromide hydro oxide, chlorination magnesium alkoxide, and bromination — there is solid acid, such as metal halogenated compounds, such as magnesium alkoxide, and (Ha) a silica, an alumina, and an alumina.

[0034] Moreover, as an ionicity compound (component [**-3]) which it reacts with component ** and can change component ** into a cation, what is expressed with a general formula [V] is desirable.

[K] e+[Z] e- [V]

Here, K is the cation component of ionicity, for example, a carbonium cation, a tropylium cation, an ammonium cation, an oxonium cation, a sulfonium cation, a HOSUFONIUMU cation, etc. are mentioned. Moreover, a metaled cation, a cation of an organic metal, etc. which itself is easy to be returned are mentioned. As an example of these cations, the (b) triphenyl carbonium, The diphenyl carbonium, cyclo hepta-TORIENIUMU, indie NIUMU, Triethyl ammonium, TORIPURO pill ammonium, tributyl ammonium, N and N-dimethyl anilinium, dipropyl ammonium, dicyclohexyl ammonium, TORIFERU phosphonium, trimethyl phosphonium, the Tori (dimethylphenyl) phosphonium, There are the Tori (methylphenyl) phosphonium, triphenylsulfonium, triphenyl oxonium, triethyl oxonium, pyrylium and complex ion, golden ion, platinum ion, a copper ion, palladium ion, mercury ion, ferro SENIUMU ion, etc.

[0035] Z in the above-mentioned general formula [V] is the anion component of ionicity, and it is the component (generally non-coordination) which serves as an opposite anion to the cation kind from which component ** was changed, for example, an organic boron compound anion, an organoaluminium compound anion, an organic gallium compound anion, an organic phosphorous compound anion, an organic arsenic compound anion, an organic-antimony-compounds anion, etc. are mentioned. concrete — (**) — tetra-phenyl boron and tetrakis (3, 4, 5-trifluoro phenyl) boron — Tetrakis (3, 5-JI (trifluoromethyl) phenyl) boron, Tetrakis (3, 5-JI (t-butyl) phenyl) boron, tetrakis (pentafluorophenyl) boron, (**) — tetra-phenyl aluminum and tetrakis (3, 4, 5-trifluoro phenyl) aluminum — Tetrakis (3, 5-JI (trifluoromethyl) phenyl) aluminum, Tetrakis (3, 5-JI (t-butyl) phenyl) aluminum, tetrakis (pentafluorophenyl) aluminum, A tetra-phenyl gallium, a tetrakis (3, 4, 5-trifluoro phenyl) gallium, (Ha) A tetrakis (3, 5-JI (trifluoromethyl) phenyl) gallium, A tetrakis (3, 5-JI (t-butyl) phenyl) gallium, a tetrakis (pentafluorophenyl) gallium, (**) — tetra-phenyl phosphorus and tetrakis (pentafluorophenyl) Lynn — (**) — tetra-FENIRUHI — base and a tetrakis (pentafluorophenyl) arsenic — (**) — there are tetra-phenyl antimony, tetrakis (pentafluorophenyl) antimony, (g) deca borate, undeca borate, cull BADODEKARE borate, deca chloro deca borate, etc.

[0036] The field constituted by ionic bond etc. is the silicate compound which takes the crystal structure piled up in parallel by the weak coupling force mutually, and a kind of compound at least chosen from the group which consists of a (1) ion-exchange nature sheet silicate used as a component [**-4] in this invention means what has the exchangeable ion to contain. Although most ion-exchange nature sheet silicates are mainly naturally produced as a principal component of a clay mineral, these ion-exchanges nature sheet silicate may be not only an especially natural thing but an artificial compost.

[0037] As an example of an ion-exchange nature sheet silicate, for example Asakura Publishing written by Haruo Shiramizu "clay mineral study" (1995), It is the well-known sheet silicate indicated by **. Dickite, nacrite, Kaolin groups, such as a kaolinite, anoxite, metahalloysite, and halloysite, Serpentine groups, such as a chrysotile, lizardite, and antigorite, a montmorillonite, A ZAUKO night, beidellite, nontronite, saponite, hectorite, Mica groups, such as vermiculite groups, such as smectite groups, such as a SUCHIBUN site, and a vermiculite, a mica, an illite, a sericite, and glauconite, ata BAL JAITO, sepiolite, a BARIGORUSU kite, a bentonite, a BAIROFI light, talc, and a chlorite group are mentioned. These may form the mixolimnion.

[0038] In these, smectite groups, such as a montmorillonite, a ZAUKO night, beidellite, nontronite, saponite, hectorite, a SUCHIBUN site, a bentonite, and a TENIO light, a vermiculite group, and a mica group are desirable.

[0039] In addition, since there is an inclination for polymerization activity with the radius high when the pore volume

of 20A or more uses the compound of less than 0.1 cc/g which measured the method of mercury penetration to be hard to be acquired as a component [**-4], the thing of 0.3 - 5 cc/g is especially desirable 0.1 or more cc/g. Moreover, although especially a component [**-4] can be used as it is, without processing, it is also desirable to perform a chemical treatment to a component [**-4]. With a chemical treatment, both the surface treatment which removes the impurity adhering to a front face, and the processing which affects the clayey crystal structure can be used here.

[0040] Specifically, acid treatment, alkali treatment, salts processing, organic substance processing, etc. are mentioned. Acid treatment removes a surface impurity, and also increases surface area by carrying out elution of the cations in the crystal structure, such as aluminum, Fe, and Mg. In alkali treatment, the clayey crystal structure is destroyed and change of clayey structure is brought about. Moreover, in salts processing and organic substance processing, ion complex, a molecular complex, an organic derivative, etc. can be formed, and surface area and the distance between layers can be changed. ion-exchange nature — using — the exchangeable ion between layers — another big ** — the stratified matter in the condition that between layers was expanded can also be obtained by permuting by high ion. namely, ** — high ion is bearing the role supporting the layer structure like a stanchion, and is called a pillar. Moreover, it is called intercalation to introduce another matter between stratified matter layers.

[0041] As a guest compound which carries out an intercalation $TiCl_4$ — four — $ZrCl_4$ — four — a cation — a sex — an inorganic compound — Ti — (— OR —) — four — Zr — (— OR —) — four — PO — (— OR —) — three — B — (— OR —) — three — [— R — alkyl — aryl — etc. —] — etc. — a metal — an alcoholate — [— aluminum — 13 — O — four — (— OH —) — 24 —] — seven — + — [— Zr — four — (— OH —) — 14 —] — two — + — [— Fe — three — O ($OCOCH_3$) — six —] — + — etc. — a metal — the hydroxide ion — etc. — mentioning — having . Even if it is single and uses, two or more kinds of these compounds may be made to live together, and they may be used. Moreover, in case the intercalation of these compounds is carried out, a polymerization object, a colloid inorganic compound of SiO_2 grade, etc. which hydrolyzed and obtained the metal alcoholate of Si (OR_4), aluminum (OR_3), and germanium(OR) 4 grade etc. can also be made to live together. Moreover, after carrying out intercalation of the above-mentioned hydroxide ion between layers as an example of a pillar, the oxide generated by carrying out heating dehydration is mentioned. A component [**-4] may be used as it is, addition adsorption of the water is newly carried out, or after it carries out heating dehydration processing, it may be used. Moreover, it may use independently, or two or more sorts of the above-mentioned solid-state may be mixed and used.

[0042] In this invention, it is desirable to carry out the ion exchange of the 60% or more to the cation dissociated from the salts of the cation of 1 exchangeable group metal which the ion-exchange nature sheet silicate before being processed by salts contains shown below preferably 40% or more. The salts used by salts processing aiming at such the ion exchange It is a compound containing the cation which contains at least a kind of atom chosen from the group which consists of 2 - 14 group atom. Preferably The cation which contains at least a kind of atom chosen from the group which consists of 2 - 14 group atom, It is the compound which consists of a kind of anion chosen from the group which consists of a halogen atom, an inorganic acid, and an organic acid at least. Still more preferably The cation which contains at least a kind of atom chosen from the group which consists of 2 - 14 group atom, Cl, Br, I, F, PO_4 , SO_4 , NO_3 , CO_3 , C 2O4, CIO_4 and $OOCCH_3$, $CH_3COCHCOCH_3$, OCI_2 , O (NO_3)2, O (CIO_4)2, O (SO_4), OH and O2 — Cl_2 , OCI_3 , OOC , and $OOCCH_2$ — it is the compound which consists of a kind of anion chosen from the group which consists of CH_3 , $C_2H_4O_4$, and $C_5H_5O_7$ at least. Specifically $CaCl_2$, $CaSO_4$, CaC_2O_4 , calcium 2 calcium3 (NO_3) 2, $MgCl_2$, $MgBr_2$, $MgSO_4$, Mg (PO_4)2, Mg (CIO_4)2 and Mg 2O4, Mg (NO_3)2 and Mg ($OOCCH_3$)2, $MgC_4H_4O_4$, Sc ($OOCCH_3$)2, $Sc_2(CO_3)$ 3, $Sc_2(C_6H_5O_7)$ 3 Sc (C 2O4) 3 $Sc_2(NO_3)$ 3, ScF_3 , $ScCl_3$, $ScBr_3$, ScI_3 , Y ($OOCCH_3$)3 and Y ($CH_3COCHCOCH_3$)3, $Y_2(CO_3)$ 3, $Y_2(C_2O_4)$ 3, Y (NO_3)3, Y (CIO_4)3 and YPO_4 , $Y_2(SO_4)$ 3, YF_3 , YCl_3 , La (SO_4) 3 La ($OOCCH_3$) 3 La2 ($CH_3COCHCOCH_3$) 3 La (CO_3) 3 La (NO_3) 3 La2 (CIO_4) 3 $LaPO_4$, La2 (C 2O4) 3, LaF3, LaCl3, LaBr3, LaI3, Sm ($OOCCH_3$)3 and Sm ($CH_3COCHCOCH_3$)3, $Sm_2(CO_3)$ 3, Sm (NO_3)3 and Sm (CIO_4)3, $Sm_2(C_2O_4)$ 3, $Sm_2(SO_4)$ 3 SmF_3 , $SmCl_3$, SmI_3 , Yb (SO_4) 3 Yb ($OOCCH_3$) 3 Yb (NO_3) 3, Yb (CIO_4) 3 Yb2 (C 2O4) 3 YbF3, YbCl3, Ti (SO_4) 4 Ti ($OOCCH_3$) 2 Ti (CO_3) 4 Ti (NO_3) 2 TiF4, $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 , Zr ($OOCCH_3$)4, Zr (CO_3)2, Zr (NO_3)4, Zr (SO_4)2, ZrF4, ZrCl4, ZrBr4, ZrI4, ZrOCI2, ZrO (NO_3)2, ZrO (SO_4) 2 ZrO (CIO_4) Hf 4 Hf ($OOCCH_3$) 2 Hf (CO_3) 4 Hf (NO_3) 2 HfOCI2, HfF4, HfCl4, HfBr4, HfI4, V ($CH_3COCHCOCH_3$)3, VOSO4, $VOCI_3$, VCl_3 , VCI_3 , VBr_3 , Nb ($CH_3COCHCOCH_3$)5, Nb2 (SO_4) 5 Nb (CO_3) 5 Nb2 (NO_3) 5, NbF5, NbCl5, $NbBr_5$, NbI_5 and Ta ($OOCCH_3$)5, $Ta_2(CO_3)$ 5, Ta (NO_3)5, $Ta_2(SO_4)$ 5, TaF_5 , $TaCl_5$, $TaBr_5$, TaI_5 , Cr ($CH_3COCHCOCH_3$)3, Cr (SO_4) 2OH, ($OOCCH_3$) Cr 3 Cr (NO_3) 3 CrPO4, Cr2 (CIO_4) 3, CrO2Cl2, CrF3, CrCl3, CrBr3, CrI3, MoOCl4, MoCl3, MoCl4, MoCl5, MoF6, MoI2, WCl4, WCl6, WF6, WBr5, Mn ($OOCCH_3$)2, Mn (SO_4) 2 MnCO3, Mn (NO_3)2, MnO, ($CH_3COCHCOCH_3$) Mn 2, MnF2, MnCl2, MnBr2, MnI2, Fe ($OOCCH_3$)2, Fe ($CH_3COCHCOCH_3$)3, FeCO3, Fe (NO_3)3, Fe (CIO_4)3, FePO4 and FeSO4, Fe2 (SO_4) 3, FeF3, FeCl3, (CIO_4) FeBr3, FeI2, FeC6H5O7, Co 2 Co ($OOCCH_3$) 3 CoCO3, Co ($CH_3COCHCOCH_3$) 2, CoC2O4, Co (NO_3) 2 Co3 (CIO_4) 2, CoSO4, CoF2, CoCl2, CoBr2, CoI2, NiCO3, nickel (NO_3)2 and NiC 2O4, nickel (CIO_4)2, NiSO4, NiCl2, NiBr2, Pb ($OOCCH_3$)2, Pb (NO_3)2, PbSO4, PbCl2, (PO4) PbBr2, CuCl2, CuBr2, Cu 2, CuC2O4, Cu (NO_3) 2 CuSO4, Cu (CIO_4) 2 Zn ($OOCCH_3$) 2 Zn ($OOCCH_3$) 2 ZnCO3, Zn ($CH_3COCHCOCH_3$) 2 Zn (NO_3) 2 Zn3 (CIO_4) 2 ZnSO4, ZnF2, ZnCl2, ZnBr2, ZnI2, Cd ($OOCCH_3$)2, Cd ($CH_3COCHCOCH_3$)2, Cd ($OCOCH_2CH_3$)2, Cd (NO_3)2, Cd (CIO_4)2, CdSO4, CdF2, CdCl2, (PO4) CdBr2, CdI2, AlF3, AlCl3, AlBr3, AlI3, aluminum2(SO_4) 3, aluminum2(C 2O4) 3, aluminum ($CH_3COCHCOCH_3$)3, aluminum (NO_3)3, AlPO4, GeCl4, GeBr4, GeI4, Sn ($OOCCH_3$) 4, Sn (SO_4)2, SnF4, SnCl4, SnBr4, SnI4, Pb ($OOCCH_3$)4, PbCO3, PbHPO4, Pb (CIO_4)2 and PbF2, and PbI2 grade are mentioned. Acid treatment removes a surface impurity, and also can carry out elution of some or all of a cation of the crystal structure, such as aluminum, Fe, and Mg.

[0043] The acid used by acid treatment is preferably chosen from a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, a phosphoric acid, an acetic acid, and oxalic acid. The salts and the acid which are used for processing may be two or more sorts. After performing the approach and acid treatment which perform acid treatment after performing salts processing, when combining salts processing and acid treatment, there are a method of performing salts processing and a method of performing salts processing and acid treatment to coincidence.

[0044] Although especially the processing conditions by salts and the acid are not restricted, as for processing temperature, it is usually desirable [salts and acid concentration] for a room temperature – the boiling point, and the processing time to choose the conditions of 5 minutes – 24 hours, and to perform some matter [at least] which constitutes at least a kind of compound chosen from the group which consists of an ion-exchange nature sheet silicate on the eluted conditions 0.1 to 30% of the weight. Moreover, generally salts and an acid are used in a water solution.

[0045] Although the above-mentioned salts processing and/or acid treatment are preferably performed in this invention, configuration control may be performed by grinding, a granulation, etc. between processings before processing, and after processing. Moreover, chemical treatments, such as alkali treatment and organic substance processing, may be used together.

[0046] The water of adsorption and interlayer water are usually contained in these ion-exchanges nature sheet silicate. In this invention, it is desirable to remove these water of adsorption and interlayer water, and to use it as a component [**-4].

[0047] The water of adsorption is water by which the front face or the crystal fracture surface of an ion-exchange nature sheet silicate compound particle was adsorbed, and interlayer water is water which exists between the layers of a crystal here. In this invention, these water of adsorption and/or interlayer water can be used, heat-treatment removing.

[0048] Although especially the heating art of the water of adsorption of an ion-exchange nature sheet silicate and interlayer water is not restricted, approaches, such as heating dehydration, heating dehydration under gas circulation, heating dehydration under reduced pressure, and azeotropy dehydration with an organic solvent, are used. Although it cannot generally specify in order to base the temperature in the case of heating on the class of an ion-exchange nature sheet silicate and ion between layers, as interlayer water does not remain, although it is 150 degrees C or more preferably, a high temperature service (although based also on heating time, it is 800 degrees C or more) which produces structure destruction is not desirable 100 degrees C or more. Moreover, the polymerization activity of a catalyst falls and the heating dehydration approach that the structure of cross linkage, such as heating under air circulation, is made to form is not desirable. Heating time is 1 hours or more preferably for 0.5 hours or more. When the moisture content of the component [**-4] after removing makes moisture content at the time of dehydrating under the temperature of 200 degrees C, and the conditions of pressure 1mmHg for 2 hours 0 % of the weight at that time, 3 or less % of the weight, it comes out and a certain thing is preferably desirable 1 or less % of the weight.

[0049] As mentioned above, in this invention, the moisture content obtained by especially a desirable thing performing salts processing and/or acid treatment is 3 or less % of the weight of an ion-exchange nature sheet silicate as a component [**-4].

[0050] Moreover, as for a component [**-4], it is desirable that mean particle diameter uses a spherical particle 5 micrometers or more. Mean particle diameter uses a spherical particle 10 micrometers or more more preferably. Furthermore, mean particle diameter uses 10-micrometer or more spherical particle 100 micrometers or less preferably. Mean particle diameter here is expressed with the particle size of the number average which computed it by having carried out the image processing of the optical microscope photograph (one 100 times the scale factor of this) of a particle. Moreover, as long as the configuration of a component [**-4] of a particle is spherical, a natural product or a commercial item may be used as it is, and what controlled the configuration and particle size of a particle by granulation, sizing, judgment, etc. may be used.

[0051] Although for example, the stirring corning method, the spraying corning method, the rolling corning method, PURIKETTINGU, compacting, a piston granulation method, the fluid bed corning method, the emulsification corning method, the corning-in liquid method, the compression molding corning method, etc. are mentioned, especially if the corning method used here is an approach for which a component [**-4] can be corning, it will not be limited. Preferably as a corning method, the stirring corning method, the spraying corning method, the rolling corning and the fluid bed corning method are mentioned, and the stirring corning method and the spraying corning method are mentioned especially preferably. In addition, when performing a spraying granulation, organic solvents, such as water or a methanol, ethanol, chloroform, a methylene chloride, a pentane, a hexane, a heptane, toluene, and a xylene, are used as a dispersion medium of a raw material slurry. Water is preferably used as a dispersion medium. The concentration of the component [**-4] of the raw material slurry liquid of a spraying granulation with which a spherical particle is obtained is 5 – 30% especially preferably 1 to 50% preferably 0.1 to 70%. Although the inlet temperature of the hot blast of the spraying granulation from which a spherical particle is obtained changes with dispersion media, if water is taken for an example, it will be preferably performed at 100–220 degrees C 80–260 degrees C.

[0052] Moreover, the organic substance, an inorganic solvent, mineral salt, and various binders may be used in the case of a granulation. As a binder used, sugar, dextrose, corn syrup, gelatin, GRU, carboxymethyl celluloses, polyvinyl alcohol, water glass, a magnesium chloride, an aluminum sulfate, an aluminum chloride, magnesium sulfate, alcohols, a glycol, starch, casein, a latex, a polyethylene glycol, polyethylene oxide, tar, a pitch, alumina sol, silica gel,

gum arabic, sodium alginate, etc. are mentioned.

[0053] In order to control crushing at a polymerization process, and generation of fines, as for the spherical particle obtained as mentioned above, it is desirable to have the compression disruptive strength of 0.5 or more MPas preferably especially 0.2 or more MPas. Especially in the case of such particle reinforcement, when performing precuring, the corpuscular character-like amelioration effectiveness is demonstrated effectively.

[0054] Component ** which can be used for this invention is the thing of the above-mentioned contents. Can also use these independently as component ** and The aluminum oxy compound of a component [**-1], and the Lewis acid of a component [**-2], Concomitant use with the ionicity compound which it reacts with component ** of a component [**-3], and can change component ** into a cation, The combination of arbitration, such as concomitant use with a kind of compound chosen from the group which consists of an ion-exchange nature sheet silicate of the ionicity compound which it reacts with component ** of a component [**-3], and can change component ** into a cation, and a component [**-4], is also possible at least.

In the desirable polymerization catalyst in component ** this invention, the example of the organoaluminium compound used as component ** if needed general formula AlRaP3-a (the inside of a formula, and R — the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 —) The trimethylaluminum hydrogen, a halogen, an alkoxy group, and a are indicated to be for P by the number of 0< a<=3, Trialkylaluminum or diethyl aluminum mono-chloride, such as triethylaluminum, TORIPURO pill aluminum, and triisobutylaluminum, It is a halogen or alkoxy content alkylaluminum, such as a diethyl aluminum mono-methoxide. Moreover, in addition to this, aluminoxane, such as methyl aluminoxane, can be used. Trialkylaluminum is [especially among these] desirable.

[0055] Component ** is contacted <preparation [of a catalyst] / use> component **, component **, and if needed, and it considers as a catalyst. Although especially the contact approach is not limited, it can be made to contact in the following sequence. Moreover, this contact may be performed not only at the time of catalyst preparation but at the time of precuring by the olefin, or the polymerization of an olefin.

1) 2 to which component ** and component ** are contacted 3 which adds component ** after contacting component ** and component ** 4 which adds component ** after contacting component ** and component ** component ** is added after contacting component ** and component ** — in addition to this, three components may be contacted to coincidence.

[0056] On the occasion of contact of catalyst each of this component, the solid-state of inorganic oxides, such as polymers, such as polyethylene and polypropylene, a silica, and an alumina, may be made live together or contacted after contact.

[0057] Contact may be performed in inert hydrocarbon solvents, such as a pentane, a hexane, a heptane, toluene, and a xylene, among inert gas, such as nitrogen. As for contact temperature, it is desirable to carry out between the boiling points of -20 degrees C — a solvent, and to carry out between the boiling points of a solvent from a room temperature especially.

[0058] Although the amount of component ** used by this invention and component ** used is arbitrary, the range of the desirable amount used differs by what generally is chosen as component **.

[0059] the case where a component [**-1] is used as component ** — the atomic ratio (aluminum/Me) of the aluminum atom in a component [**-1], and the transition metals in component ** — 1-100000 — desirable — 10-10000 — it is the range of 50-5000 still more preferably.

[0060] the case where a component [**-2] and a component [**-3] are used as component ** — the transition metals in component **, and the mole ratio of a component [**-2] and a component [**-3] — 0.1-1000 — desirable — 0.5-100 — it is especially used in 1-50 preferably. The amount of [in the case used of using component ** if needed] has [105 or less / further 104 or less] the range especially desirable at the mole ratio to ** for a component of or less 102**.

[0061] the case where a component [**-4] is used as component ** — a component [**-4] — perg — component **, 0.001 to 10 mmol, it is 0.001 — 5mmol preferably, and component ** is 0.1 — 100mmol preferably 0.01 to 10000 mmol. moreover, the aluminum atomic ratio in the transition metals in component **, and component ** — 1:0.01-1 million — it is 0.1-100000 preferably.

[0062] Thus, the acquired catalyst may be used, after using after preparation, without washing by the inert solvent especially the hydrocarbon, for example, a hexane, a heptane, etc. and washing using this solvent.

[0063] Moreover, you may newly use combining said component ** if needed. In this case, the amount of component ** used is chosen so that it may be set to 1:0-10000 by the atomic ratio of the aluminum in component ** to the transition metals in component **.

[0064] Before a polymerization, the polymerization of the olefins, such as ethylene, a propylene, 1-butene, 1-hexene, 1-octene, 4-methyl-1-pentene, a 3-methyl-1-butene, vinyl cycloalkane, and styrene, can be carried out preparatorily, and what was washed if needed can also be used as a catalyst.

[0065] As for this preliminary polymerization, it is desirable to carry out on mild conditions in an inert solvent, and it is desirable to perform 0.01-1000g per 1g of solid-state catalysts so that the polymer of 0.1-100g** may generate preferably.

[0066] A polymerization reaction is performed to the bottom of solvent existence, such as inert hydrocarbon, such as butane, a pentane, a hexane, a heptane, toluene, and a cyclohexane, and a liquefaction alpha olefin, or un-existing. Although temperature is -50 degrees C — 250 degrees C and especially a pressure is not restricted, it is ordinary pressure — 2000kg of abbreviation, and f/cm² preferably. It is the range.

[0067] Moreover, hydrogen may be made to exist as a molecular weight modifier in a polymerization system.

Furthermore, polymerization temperature, the concentration of a molecular weight modifier, etc. may be changed, and a polymerization may be carried out on a multistage story.

[0068]

[Example] The following example is for explaining this invention still more concretely. This invention does not receive constraint according to these examples, unless it deviates from the summary.

[0069] In addition, all of the following catalyst composition processes and polymerization processes were performed under purification nitrogen-gas-atmosphere mind. Moreover, what dehydrated by molecular-sieve MS-4A was used for the solvent.

[0070] The weight average molecular weight M_w and number average molecular weight M_n by GPC were determined by the following approaches. The equipment of a Waters GPC150C mold and three columns of Showa Denko AD80 M/S were used, the alt. dichlorobenzene was used for the solvent, and it carried out at the measurement temperature of 140 degrees C.

It compounded according to the approach indicated by composition JP,62-207232,A of <an example 1 [dimethyl silylene screw (2-methyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride]>. That is, 2-methyl azulene 2.22g was melted to hexane 30ml, and 15.6ml (1.0 equivalence) of cyclohexane-diethylether solutions of a phenyl lithium was added little by little at 0 degree C. After stirring this solution at a room temperature for 1 hour, it cooled at -78 degrees C, and tetrahydrofuran 30ml was added. Dimethyldichlorosilane 0.95ml was added to this solution, the temperature up was carried out to the room temperature, and it heated at 50 more degrees C for 1.5 hours. Then, the ammonium-chloride water solution was added, after separating liquids, the organic phase was dried with magnesium sulfate and the bottom solvent of reduced pressure was distilled off. When the silica gel column chromatography (hexane-dichloromethane 5:1) refined the obtained rough product, dimethyl screw [1-(2-methyl-4-phenyl-1, 4-dihydroazulenyl)] silane 1.48g was obtained.

[0071] Dimethyl screw [1-(2-methyl-4-phenyl-1, 4-dihydroazulenyl)] silane 768g obtained above was melted to diethylether 15ml, 1.98ml (1.64 mol/L) of hexane solutions of normal butyl lithium was dropped at -78 degrees C, the temperature up was carried out gradually, and it stirred at the room temperature for 12 hours. After carrying out bottom solvent removal of reduced pressure, the obtained solid-state was washed by the hexane and reduced pressure hardening by drying was carried out. Toluene diethylether (40:1) 20ml was added to this, 325mg of zirconium tetrachlorides was added at -60 degrees C, the temperature up was carried out gradually, and it stirred for 15 minutes at the room temperature. The obtained solution was condensed under reduced pressure, and when a hexane is added and was made to reprecipitate, 150mg (mixture of Diastereomers A and B in which the following spectrum data are shown) of diastereomer mixture of dimethyl silylene screw (2-methyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride was obtained.

[0072] 887mg (diastereomers A and B) of diastereomer mixture of [purification method] dimethyl silylene screw (2-methyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride was dissolved in 30ml of methylene chlorides, and it introduced into the reflector made from Pyrex glass which has 100W high-pressure mercury lamp. After carrying out an optical exposure (300nm - 600nm) for bottom 30 minutes of ordinary pressure, stirring this solution, the methylene chloride was distilled off under reduced pressure. When it put after adding and stirring toluene 7ml into the solid-state of the obtained yellow, the yellow solid-state precipitated and the supernatant was removed. After performing still more nearly same actuation by toluene 4ml, 2ml, and hexane 2ml, when the obtained solid was hardened by drying under reduced pressure, single diastereomer (diastereomer A which shows following spectrum data) 437mg of dimethyl silylene screw (2-methyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride was obtained.
 A1H NMR(300MHz, C6D6) delta 0.51 (s and 6H —) Si (CH3) 2, 1.92 (s, 6H, CH3), and 5.30 (br d —) 2H, 5.75-5.95 (m, 6H), 6.13 (s, 2H) and 6.68 (d, $J=14\text{Hz}$, 2H), and 7.05-7.20 (m, 2H, arom) and 7.56 (d, $J=7\text{Hz}$, 4H)
 B1H NMR(300MHz, C6D6) delta 0.44 (s and 3H —) Si (CH3), and 0.59 (s, 3H, Si (CH3)) and 1.84 (s —) 6H, CH 3 and 5.38 (br d, 2H), 5.75-6.00 (m, 6H), 6.13 (s, 2H) and 6.78 (d, $J=14\text{Hz}$, 2H), and 7.00-7.20 (m, 2H, arom) and 7.56 (d, $J=7\text{Hz}$, 4H)

[0073] [Composition of a catalyst]

In 6.3l. of desalted water in which 1.25kg of [chemical treatment of clay mineral] magnesium chlorides was dissolved, montmorillonite (Kunimine Industries make, KUNIPIAF) 1kg of marketing was distributed, and it stirred at 80 degrees C for 1 hour. After rinsing this solid-state, it was made to distribute in 7l. of 8% of hydrochloric-acid water solutions, stirred at 90 degrees C for 2 hours, and washed by desalted water. The water slurry liquid of this montmorillonite was adjusted to 15% of solid content concentration, the spray dryer performed the spraying granulation, and the spherical particle was obtained. Then, reduced pressure drying of this particle was carried out at 200 degrees C for 2 hours.

With the glass reactor which the stirring aerofoil of 0.5l. of [preparation of catalyst component] content volume attached, dimethyl silylene screw (2-methyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride 0.015mmol and toluene solution 0.3mmol of triisobutylaluminum which were obtained above were mixed, 1.0g of chemical treatment clay was added, stirring mixing was carried out at the room temperature for 5 minutes, and the toluene slurry of a solid-state catalyst component was obtained here.

After the propylene permuted enough the inside of the autoclave of 3l. of [polymerization] content volume, liquefaction propylene 750g which fully dehydrated was introduced. 2.76ml (2.02mmol) of triisobutylaluminum normal-heptane solutions was added to this, and the temperature up was carried out to 70 degrees C. Then, pressed 50mg fit for the above-mentioned solid-state catalyst component with the argon, the polymerization was made to start, and it was made to react at 75 degrees C for 2 hours. Then, ethanol 10ml was pressed fit, the reaction was

suspended, and when residue gas was purged, the 145g polymer was obtained.

[0074] The weight average molecular weight according [the rate of the location irregular / the rate of the location irregular unit based on / value / of this polymer / analysis / 99.8% and 2 and 1-insertion in isotactic triad fraction / unit based on 1.18% and 1 and 3-insertion] to GPC was 290,500 0.08%.

[0075] <an example 2 [manufacture of methyl isobutylalumoxane]> -- 100ml of toluene dehydrated and deoxidized was introduced into the 1000ml flask with an agitator and a reflux capacitor which fully carried out the nitrogen purge. Subsequently, trimethylaluminum 0.72g (10 millimol) and triisobutylaluminum 1.96g (10 millimol) were diluted in 50ml of toluene, the toluene of saturated water content was introduced into other one side, and feed of aluminum and the H₂O was carried out for a mixed aluminum solution and saturated water content toluene to one side of two dropping funnels over equimolar [every] 3 hours under 30-degree C conditions. The temperature up was carried out to 50 degrees C, and it was made to react after feed termination for 2 hours. After reaction termination, vacuum distillation of the solvent was carried out and the methyl isobutylalumoxane of a 1.9g white solid-state was obtained. The obtained white solid-state was diluted in toluene, and chemical shift 174ppm and a with a half-value width [of 5844Hz] spectrum were shown as a result of measurement of 27 aluminum-NMR.

[0076] After the propylene fully permuted the inside of the stirring type autoclave of 3l. of [polymerization] content volume, 1.5l. of heptanes fully dehydrated and deoxidized was introduced, and the internal temperature was maintained at 75 degrees C. Subsequently, methyl isobutylalumoxane 200mg beforehand diluted in toluene was added, and dimethyl silylene screw (2-methyl-4-phenyl dihydroazulenyl) zirconium dichloride 0.4mg diluted in toluene was added further. Then, a temperature up is carried out to 75 degrees C, and it is **. Carried out the pressure up of the 5kg/cm² of the propylenes to -G, the polymerization was made to start, and the temperature was maintained for 3 hours. Filtration separated the solvent from the polymer slurry which purged residue gas and was obtained after reaction termination, and the polymer was dried. Consequently, the 96g polymer was obtained. When this polymer was analyzed, the weight average molecular weight according [the rate of the location irregular / the rate of the location irregular unit based on 99.8% and 2 and 1-insertion in isotactic triad fraction / unit based on 1.16% and 1 and 3-insertion] to GPC was 176,100 0.14%.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The propylene polymer characterized by satisfying the following conditions (A), (B), and (C).
(A) The isotactic triad fraction measured by ^{13}C -NMR of the propylene unit chain section which consists of a head to tail linkage is 97% or more, (B) 2 of the propylene monomer under [all] propylene insertion and the percentage of the location irregular unit based on 1-insertion which were measured by ^{13}C -NMR are 0.5 – 2.0%, and — a propylene — a monomer — one — three — insertion — being based — a location — irregular — a unit — a rate — 0.06 – 0.4 — % — it is — the range — it is — things — (— C —) — gel permeation chromatography (GPC) — having measured — weight average molecular weight — M_w — the range of 10,000–1,000,000 — it is .

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-273507

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 F 110/06
// C 0 8 F 4/642

識別記号

F I
C 0 8 F 110/06
4/642

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-77250

(22) 出願日 平成9年(1997)3月28日

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 田谷野 孝夫
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市総合研究所内
(72) 発明者 内野英史
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市総合研究所内
(72) 発明者 井奥与
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市総合研究所内
(74) 代理人 弁理士 佐藤一雄 (外2名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン重合体

(57) 【要約】

【課題】 剛性、耐熱性、成形性、耐薬品性、光沢、透
明性及び耐衝撃性が高い、特定量の2, 1-及び1, 3
-挿入に基づく位置不規則性を有するプロピレン重合体
の提供。

【解決手段】 下記条件(A)、(B)及び(C)を充
足することを特徴とする、プロピレン重合体。

(A) 頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、¹³
C-NMRで測定したアイソタクチックトリアッド分率
が97%以上であること

(B) ¹³C-NMRで測定した、全プロピレン挿入中の
プロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不規則
性単位の割合が0.5~2.0%であり、かつプロピレ
ンモノマーの1, 3-挿入に基づく位置不規則性単位の
割合が0.06~0.4%の範囲であること

(C) GPCで測定した重量平均分子量M_wが10, 0
00~1, 000, 000の範囲にあること

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の条件(A)、(B)および(C)を充足することを特徴とする、プロピレン重合体。

(A) 頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、 ^{13}C -NMRで測定したアイソタクチックトリアッド分率が97%以上であること、(B) ^{13}C -NMRで測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5~2.0%であり、かつプロピレンモノマーの1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.06~0.4%の範囲であること、(C) ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量Mwが10,000~1,000,000の範囲にあること。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アイソタクチックトリアッド分率が極めて高く、特定量の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位と1, 3-挿入に基づく位置不規則単位を有する新規なプロピレン重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プロピレン重合体は、剛性、耐熱性、成形性、透明性、耐薬品性に優れるという特徴が着目されて、各種工業用材料、各種容器、日用品、フィルムおよび繊維などの種々の用途で広く使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のプロピレン重合体は、用途によっては透明性、耐衝撃強度などが必ずしも十分ではなかった。このため、剛性、耐熱性、成形性および耐薬品性に優れるばかりでなく、透明性、耐衝撃強度に優れたプロピレン重合体の出現が望まれている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、アイソタクチックトリアッド分率が高く、特定量の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位と1, 3-挿入に基づく位置不規則単位を有する新規なプロピレン重合体を提供することを目的とするものであって、下記の条件(A)、(B)および(C)の特徴を有するプロピレン重合体が剛性、耐熱性、成形性、光沢に優れるにもかかわらず、高い透明性や耐衝撃強度を有するという知見に基づくものである。

【0005】したがって、本発明によるプロピレン重合体は、下記の条件(A)、(B)および(C)を充足すること、を特徴とするものである。

(A) 頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、 ^{13}C -NMRで測定したアイソタクチックトリアッド分率が97%以上であること、(B) ^{13}C -NMRで測定し

た、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5~2.0%であり、かつプロピレンモノマーの1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.06~0.4%の範囲であること、(C) ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量Mwが10,000~1,000,000の範囲にあること。

【0006】

【発明の実施の形態】

10 <プロピレン重合体>本発明によるプロピレン重合体は、先ず、頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、 ^{13}C -NMRで測定したアイソタクチックトリアッド分率(即ち、ポリマー鎖中の任意のプロピレン単位3連鎖のうち、各プロピレン単位が頭-尾で結合し、かつプロピレン単位中のメチル分岐の方向が同一であるプロピレン単位3連鎖の割合)が97%以上、好ましくは98%以上、のものである。なお、アイソタクチックトリアッド分率を以下、mm分率と記載する。

【0007】ここで、 ^{13}C -NMRスペクトルの測定方法は、下記の通りである。 ^{13}C -NMRスペクトルは、10mm ϕ NMR用サンプル管の中で、350~500mgの試料をロジクロロベンゼン約2.0mlにロック溶媒である重水素化ベンゼン約0.5mlを加えた溶媒中で完全に溶解させた後、130°Cでプロトン完全デカップリング法で測定した。測定条件は、フリップアングル65°、パルス間隔5T₁以上(T₁は、メチル基のスピン格子緩和時間のうち最長の値)を選択した。プロピレン重合体においてメチレン基及びメチン基のT₁はメチル基より短いので、この測定条件では全ての炭素の磁化の回復は99%以上である。

【0008】ケミカルシフトは頭-尾結合しメチル分岐の方向が同一であるプロピレン単位5連鎖の第3単位目のメチル基を21.8ppmとして設定し、他の炭素ピークのケミカルシフトはこれを基準とした。この基準では、PPP[mm]で示されるプロピレン単位3連鎖中の第2単位目のメチル基に基づくピークは21.3~22.2ppmの範囲に、PPP[mr]で示されるプロピレン単位3連鎖中の第2単位目のメチル基に基づくピークは20.5~21.3ppmの範囲に、PPP[rr]で示されるプロピレン単位3連鎖中の第2単位目のメチル基に基づくピークは19.7~20.5ppmの範囲に現れる。

【0009】ここで、PPP[mm]、PPP[mr]およびPPP[rr]はそれぞれ下記のように示される。

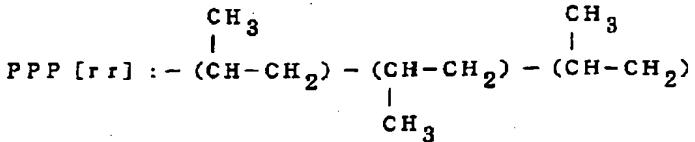
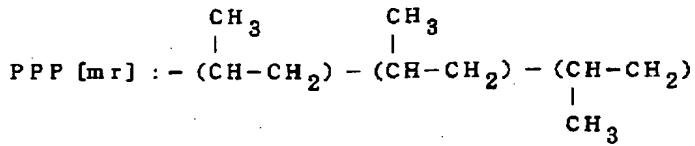
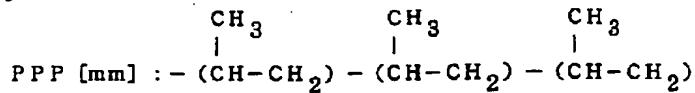
【0010】

【化1】

(3)

3

4



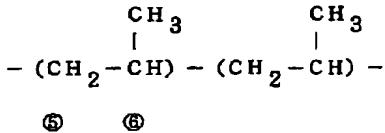
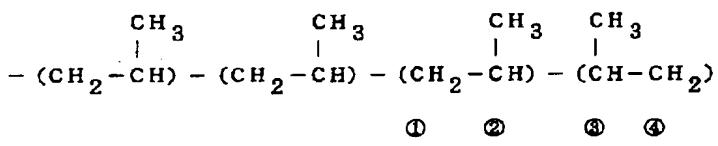
さらに、本発明のプロピレン重合体は、プロピレンの * 有するものである。

2, 1-挿入および 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位を含む下記の部分構造 (I) および (II) を特定量含*

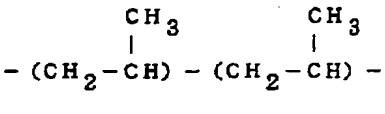
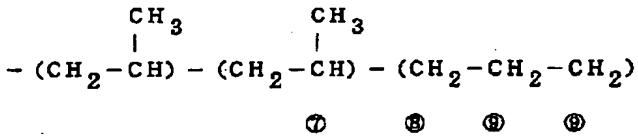
【0011】

【化2】

構造 (I)



構造 (II)



この様な部分構造は、プロピレン重合体の重合時に発生する位置不規則性が原因と考えられている。プロピレンモノマーは、通常、メチレン側が触媒と結合する 1, 2-挿入であるが、稀に 2, 1-挿入あるいは 1, 3-挿入することがある。2, 1-挿入で重合されたモノマーは、ポリマー鎖中において前記の部分構造 (I) で表される位置不規則単位を形成する。また、1, 3-挿入で重合されたモノマーはポリマー鎖中において前記の部分

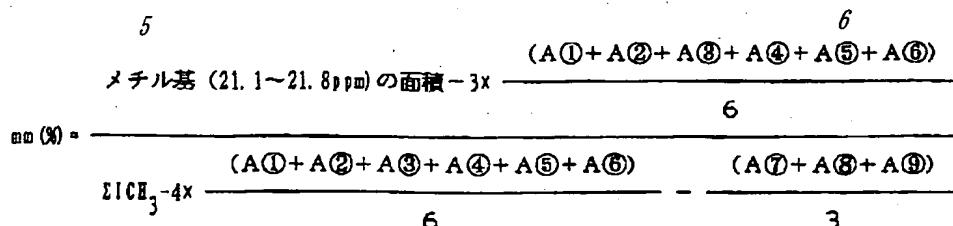
構造 (II) で表される位置不規則単位を形成する。

【0012】本発明に係るプロピレン重合体の全ポリマー鎖中の mm 分率は次の式で表される。ところで、部分構造 (II) では 1, 3-挿入の結果、メチル基が 1 個相当分消失している。

【0013】

【数1】

(4)



この式において、 ΣICH_3 は全メチル基 (19~22 ppm) の面積を示す。また、A①、A②、A③、A④、A⑤、A⑥、A⑦、A⑧およびA⑨は、それぞれ、4.2、3 ppm、35.9 ppm、38.6 ppm、30.6 ppm、36.0 ppm、31.5 ppm、31.0 ppm、37.2 ppm、27.4 ppm の面積であり、部分構造 (I)、(II) 中で示した炭素の存在*

* 量比を示す。

【0014】また、全プロピレン挿入に対する 2, 1-挿入したプロピレンの割合、1, 3-挿入したプロピレンの割合は下記の式で計算した。

【0015】

【数2】

$$2, 1\text{-挿入割合 (\%)} = \frac{(A①+A②+A③+A④+A⑤+A⑥)/6}{27\text{~}48\text{ ppm の積分値の和}} \times 1000 \times \frac{1}{5}$$

$$1, 3\text{-挿入割合 (\%)} = \frac{(A⑦+A⑧+A⑨)/6}{27\text{~}48\text{ ppm の積分値の和}} \times 1000 \times \frac{1}{5}$$

本発明によるプロピレン重合体は、実質的にプロピレンのホモポリマーである。しかし、プロピレン挿入態様に関する条件 (A) および (B) が充足されるかぎり、少量のプロピレン以外の α -オレフィン (エチレンを含む)、たとえばプロピレンに対して 6.0 モル%までの量の α -オレフィンとの共重合体であってもよい。

【0016】<プロピレン重合体の製造>本発明によるプロピレン重合体を製造する方法は、上記の物性を満足するプロピレン単独重合体を与えるものであれば、特に限定はされない。その中でも、本発明の重合体を製造するのに好適な触媒系は、メタロセン触媒であり、たとえば、下記に示すような成分①：後述する遷移金属化合物から選ばれる少なくとも 1 種のメタロセン化合物と、成分②：【②-1】アルミニウムオキシ化合物、【②-2】ルイス酸、【②-3】成分①と反応して成分①をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物、あるいは【②-4】イオン交換性層状珪酸塩からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物と、必要に応じて成分③：有機アルミニウム化合物からなる触媒である。本発明による重合体は、好ましくは前記触媒の存在下にプロピレンを重合させることによって得られる。

成分①

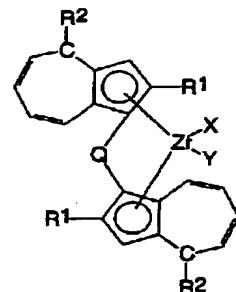
本発明によるプロピレン重合体を製造するのに好ましいオレフィン重合触媒を形成する成分①：遷移金属化合物は、下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物である。

【0017】

【化3】

【ここで、Q は 2 つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示し、M はチタン、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれる金属原子を示し、そして、X および Y は M と結合した水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、窒素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基を示し、そして、R1 はそれぞれ炭素数 1~20 の炭化水素基、炭素数が 1~20 のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、酸素含有炭化水素基、ホウ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基を示し、さらに、R2 はそれぞれ炭素数が 6~16 のアリール基を示す。】

Q は、2 つの共役五員環配位子を架橋する 2 価の結合性基を表し、たとえば、(イ) 炭素数 1~20、好ましくは 1~12、の 2 価の炭化水素基、(ロ) シリレン基ないしオリゴシリレン基、(ハ) 炭素数 1~20、好ましくは 1~12、の炭化水素基を置換基として有するシリレンあるいはオリゴシリレン基、(ニ) ゲルミレン基、または(ホ) 炭素数 1~20 の炭化水素基を置換基として有するゲルミレン基、等が例示される。この中でも好



30

40

50

(5)

7

ましいものはアルキレン基、炭化水素基を置換基として有するシリレン基である。

【0018】XおよびYは、それぞれ独立に、すなわち同一でも異なってもよくて、(イ)水素、(ロ)ハロゲン、(ハ)炭素数1~20、好ましくは1~12、の炭化水素基、または、(二)酸素、窒素、あるいはケイ素を含有する炭素数1~20、好ましくは1~12、の炭化水素基を示す。このうちで好ましいものは、水素、塩素、メチル、イソブチル、フェニル、ジメチルアミド、ジエチルアミド基等を例示することができる。

【0019】R¹は、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数が1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、酸素含有炭化水素基、ホウ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基を表し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、フェニル基、ナフチル基、ブテニル基、ブタジエニル基等が例示される。また、炭化水素基以外に、ハロゲン、ケイ素、窒素、酸素、ホウ素、リン等を含有する、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、トリメチルシリル基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピラゾリル基、インドリル基、ジメチルfosfino基、ジフェニルfosfino基、ジフェニルホウ素基、ジメトキシホウ素基、等を典型的な例として例示できる。これらの内で、炭化水素基であることが好ましく、特に、メチル、エチル、プロピル、ブチルであることが特に好ましい。

【0020】R²は、炭素数が6~16のアリール基を示し、具体的にはフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニルなどである。また、これらのアリール基は、ハロゲン、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数が1~20のハロゲン化炭化水素基、窒素含有炭化水素基、酸素含有炭化水素基、ホウ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基で置換されたものであっても良い。これらのうち、好ましいのは、フェニル、ナフチルである。

【0021】Mは、チタン、ジルコニウム、ハフニウムの中から選ばれる金属であり、好ましくはジルコニウムである。

【0022】上記遷移金属化合物の非限定的な例として、下記のものを挙げることができる。

- (1) メチレンビス(2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (2) メチレンビス(2-エチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (3) メチレンビス(4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (4) メチレンビス(4-ナフチルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (5) エチレンビス(2-メチル-4-フェニルジヒド

8

- ロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (6) エチレンビス(2-エチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (7) エチレンビス(4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (8) エチレンビス(4-ナフチルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (9) イソプロピリデンビス(2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (10) イソプロピリデンビス(2-エチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (11) イソプロピリデンビス(4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (12) イソプロピリデンビス(4-ナフチルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (13) ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (14) ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (15) ジメチルシリレンビス(4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (16) ジメチルシリレンビス(4-ナフチルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (17) フェニルメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (18) フェニルメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (19) フェニルメチルシリレンビス(4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (20) フェニルメチルシリレンビス(4-ナフチルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (21) ジフェニルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (22) ジフェニルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (23) ジフェニルシリレンビス(4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (24) ジフェニルシリレンビス(4-ナフチルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (25) ジメチルゲルミレンビス(2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (26) ジメチルゲルミレンビス(2-エチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (27) ジメチルゲルミレンビス(4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド
- (28) ジメチルゲルミレンビス(4-ナフチルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド

等が例示される。これらの中では、特にジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチルシリレンビ

(6)

9

ス(2-エチル-4-フェニルジヒドロアズレン)ジルコニウムクロリドが好ましい。

【0023】尚、命名法は、前記一般式(I)に示す2,4-置換アズレン骨格を有する遷移金属化合物の錯化前の化合物の構造に基づいて、有機化学生命化学命名法(上)平山健三、平山和雄編(南江堂)により行つた。また、上記に示すヒドロアズレン骨格を有する遷移金属化合物は、1,4-ジヒドロアズレン、2,4-ジヒドロアズレン、3,4-ジヒドロアズレン、3a,4-ジヒドロアズレン、4,8a-ジヒドロアズレン骨格を有する錯化前の化合物から得られる遷移金属化合物、またはこれらの骨格を有する錯化前の化合物の混合物から得られる遷移金属化合物であるか、1,6-ジヒドロアズレン、2,6-ジヒドロアズレン、3,6-ジヒドロアズレン、3a,6-ジヒドロアズレン、6,8a-ジヒドロアズレン骨格を有する錯化前の化合物から得られる遷移金属化合物、またはこれらの骨格を有する錯化前の化合物の混合物らか得られる遷移金属化合物であるか、1,8-ジヒドロアズレン、2,8-ジヒドロアズレン、3,8-ジヒドロアズレン、3a,8-ジヒドロアズレン、8,8a-ジヒドロアズレン骨格を有する錯化前の化合物から得られる遷移金属化合物、またはこれらの骨格を有する錯化前の化合物の混合物から得られる遷移金属化合物であることを意味する。

【0024】また、これらの化合物のクロリドの一方あるいは両方が臭素、ヨウ素、水素、メチルフェニル、ベンジル、アルコキシ、ジメチルアミド、ジエチルアミド等に代わった化合物も例示することができる。さらに、上記のジルコニウムの代わりに、チタン、ハフニウム等に代わった化合物も例示することができる。

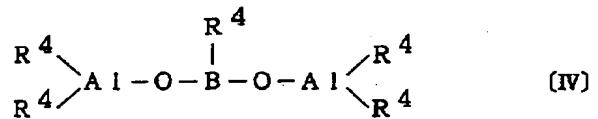
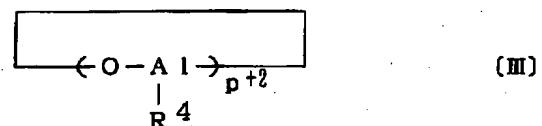
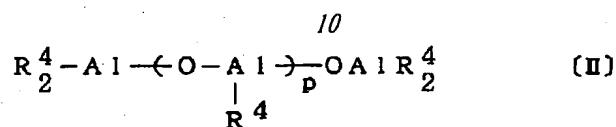
【0025】成分②

成分②は、成分【②-1】:アルミニウムオキシ化合物、成分【②-2】:ルイス酸、成分【②-3】:成分①と反応して成分①をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物、あるいは成分【②-4】:イオン交換性層状珪酸塩からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物である。ここで、ルイス酸のあるものは、「成分①と反応して成分①をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」として捉えることもできる。従って「ルイス酸」および「成分①と反応して成分①をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」の両者に属する化合物は、いずれか一方に属するものと解することとする。

【0026】アルミニウムオキシ化合物(成分【②-1】)としては、具体的には下記の一般式【II】、【II-1】または【IV】で表される化合物が好ましい。

【0027】

【化4】



(ここで、pは0~40、好ましくは2~30、数であり、R⁴は水素または炭化水素残基、好ましくは炭素数1~10、特に好ましくは炭素数1~6、のもの、を示す。また複数あるR⁴は各々、同一でも異なってよい。)

一般式【II】および【III】の化合物は、アルモキサンとも呼ばれる化合物であって、一種類のトリアルキルアルミニウム、または二種類以上のトリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる生成物である。具体的には、(イ)一種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られるメチルアルモキサン、エチルアルモキサン、プロピルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、(ロ)二種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られるメチルエチルアルモキサン、メチルブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサン等が例示される。これらの中で、特に好ましいのはメチルアルモキサンおよびメチルイソブチルアルモキサンである。

【0028】これらのアルモキサンは、各群内および各群間で複数種併用することも可能であり、また、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド等の他のアルキルアルミニウム化合物と併用することも可能である。

【0029】これらのアルモキサンは公知の様々な条件下に調製することができる。具体的には以下の様な方法を例示できる。

【0030】(イ)トリアルキルアルミニウムをトルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法、(ロ)トリアルキルアルミニウムと結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物と反応させる方法、(ハ)トリアルキルアルミニウムとシリカゲル等に含浸させた水分とを反応させる方法、(ニ)トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、トルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させ

(7)

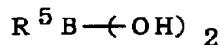
11

る方法、(ホ)トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムと水和物、と加熱反応させる方法、(ヘ)シリカゲル等に水分を含浸させ、トリイソブチルアルミニウムで処理した後、トリメチルアルミニウムで追加処理する方法、(ト)メチルアルモキサンおよびイソブチルアルモキサンを公知の方法で合成し、これら二成分を所定量混合し、加熱反応させる方法、(チ)ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒に硫酸銅5水塩などの結晶水を有する塩を入れ、-40～40℃位の温度条件下トリメチルアルミニウムと反応させる方法。この場合、使用される水の量は、トリメチルアルミニウムに対してモル比で通常0.5～1.5である。このようにして得られたメチルアルモキサンは、線状または環状の有機アルミニウムの重合体である。

【0031】一般式 [IV] で表される化合物は、一種類のトリアルキルアルミニウム、または二種類以上のトリアルキルアルミニウムと、

【0032】

【化5】



で表されるアルキルボロン酸（ここで、R⁵は炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6、のものを示す）との10:1～1:1（モル比）の反応により得ることができる。具体的には、(イ)トリメチルアルミニウムとメチルボロン酸の2:1の反応物、(ロ)トリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の2:1反応物、(ハ)トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の1:1:1反応物、(ニ)トリメチルアルミニウムとエチルボロン酸の2:1反応物、および(ホ)トリエチルアルミニウムとブチルボロン酸の2:1反応物等が例示される。これらの一般式 [IV] の化合物は、複数種用いることも可能であり、また一般式 [II] または [III] で表されるアルモキサンや、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド等の他のアルキルアルミニウム化合物と併用することも可能である。

【0033】また、ルイス酸（成分 [2-2]）、特に成分①をカチオンに変換可能なルイス酸、としては、種々の有機ホウ素化合物、金属ハロゲン化合物、あるいは固体酸等が例示される。具体的には、(イ)トリフェニルホウ素、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(ベンタフルオロフェニル)ホウ素等の有機ホウ素化合物、(ロ)塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、塩化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩化マグネシウムハイドライド、塩化マグネシウム

ハイドロオキシド、臭化マグネシウムハイドロオキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等の金属ハロゲン化合物、および(ハ)シリカ、アルミナ、アルミナ等の固体酸がある。

【0034】また、成分①と反応して成分①をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物（成分 [2-3]）としては、一般式 [V] で表されるものが好ましい。

[K] e+ [Z] e-

[V]

ここで、Kはイオン性のカチオン成分であって、例えばカルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスフォニウムカチオン等が挙げられる。また、それ自身が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオン等も挙げられる。これらのカチオンの具体例としては、(イ)トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロビルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、ジプロビルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキソニウム、トリエチルオキソニウム、ビリリウム、および銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等がある。

【0035】上記の一般式 [V] におけるZはイオン性のアニオン成分であり、成分①が変換されたカチオン種に対して対アニオンとなる成分（一般には非配位）であって、例えば、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオンなどが挙げられる。具体的には、(イ)テトラフェニルホウ素、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ホウ素、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ホウ素、(ロ)テトラフェニルアルミニウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)アルミニウム、(ハ)テトラフェニルガリウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ガリウム、(ニ)テトラフェニル

(8)

13

リン、テトラキス(ペントフルオロフェニル)リン、
(ホ)テトラフェニルヒ素、テトラキス(ペントフルオロフェニル)ヒ素、(ヘ)テトラフェニルアンチモン、
テトラキス(ペントフルオロフェニル)アンチモン、
(ト)デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカレボレート、デカクロロデカボレート等がある。

【0036】本発明において、成分【②-4】として用いられる(1)イオン交換性層状珪酸塩からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物とは、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる珪酸塩化合物であり、含有するイオンが交換可能なものを言う。大部分のイオン交換性層状珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出するが、これら、イオン交換性層状珪酸塩は特に、天然産のものに限らず、人工合成物であってもよい。

【0037】イオン交換性層状珪酸塩の具体例としては、例えば、白水晴雄著「粘土鉱物学」朝倉書店(1995年)、等に記載される公知の層状珪酸塩であって、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト、メタハロイサイト、ハロイサイト等のカオリン族、クリソタイル、リザルタイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト等のスメクタイト族、バーミキュライト等のバーミキュライト族、雲母、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母族、アタバルジャイト、セビオライト、バリゴルスカイト、ペントナイト、バイロフィライト、タルク、緑泥石群が挙げられる。これらは混合層を形成していくてもよい。

【0038】これらの中では、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト、ペントナイト、テニオライト等のスメクタイト族、バーミキュライト族、雲母族が好ましい。

【0039】なお、成分【②-4】として、水銀圧入法を測定した半径が20オングストローム以上の細孔容積が0.1cc/g未満の化合物を用いた場合には、高い重合活性が得られがたい傾向があるので、0.1cc/g以上、特には0.3~5cc/gのものが好ましい。また成分【②-4】は特に処理を行うことなくそのまま用いることができるが、成分【②-4】に化学処理を施すこととも好ましい。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。

【0040】具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造中のAl、Fe、Mg等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また塩類処理、有機物処理では、

(8)

14

イオン複合体、分子複合体、有機誘導体等を形成し、表面積や層間距離を変えることが出来る。イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることもできる。すなわち、嵩高いイオンが層状構造を支える支柱的な役割を担っており、ピラーと呼ばれる。また層状物質層間に別の物質を導入することをインターラーションという。

【0041】インターラーションするゲスト化合物としては、TiCl₄、ZrCl₄の陽イオン性無機化合物、Ti(OR)₄、Zr(OR)₄、PO(O₂R)₃、B(OR)₃ [Rはアルキル、アリール等]等の金属アルコラート、[Al₁₃O₄(OH)₂₄]⁷⁺、[Zr₄(OH)₁₄]²⁺、[Fe₃O(OOCCH₃)₆]⁺等の金属水酸化物イオン等が挙げられる。これらの化合物は、単一で用いても、また2種類以上共存させて用いてもよい。また、これらの化合物をインターラーションする際に、Si(OR)₄、Al(OR)₃、Ge(OR)₄等の金属アルコラート等を加水分解して得た重合物、SiO₂等のコロイド状無機化合物等を共存させることもできる。また、ピラーの例としては上記水酸化物イオンを層間にインターラーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物等が挙げられる。成分【②-4】はそのまま用いてもよいし、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後用いてもよい。また、単独で用いても、上記固体の2種以上を混合して用いてもよい。

【0042】本発明においては、塩類で処理される前の、イオン交換性層状珪酸塩の含有する交換可能な1族金属の陽イオンの40%以上、好ましくは60%以上を、下記に示す塩類より解離した陽イオンと、イオン交換することが好ましい。このようなイオン交換を目的とした塩類処理で用いられる塩類は、2~14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンを含有する化合物であり、好ましくは、2~14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸から成る群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとから成る化合物であり、更に好ましくは、2~14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、Cl、Br、I、F、PO₄、SO₄、NO₃、CO₃、C₂O₄、ClO₄、OOCCH₃、CH₃COCH₃、OC₁₂O、O(NO₃)₂、O(C₁O₄)₂、O(SO₄)、OH、O₂C₁₂O、OC₁₃OCH、OOCCH₂CH₃、C₂H₄O₄およびC₅H₅O₇から成る群から選ばれる少なくとも一種の陰イオンとから成る化合物である。具体的にはCaCl₂、CaSO₄、CaC₂O₄、Ca(NO₃)₂、Ca₃(C₆H₅O₇)₂、MgCl₂、MgBr₂、MgSO₄、Mg(PO₄)₂、Mg(C₁O₄)₂等である。

(9)

15

O_4)₂、 MgC_2O_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_4$ 、 $\text{Sc}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 ScF_3 、 ScCl_3 、 ScBr_3 、 ScI_3 、 $\text{Y}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$ 、 YPO_4 、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 YF_3 、 YC_1_3 、 $\text{La}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 LaPO_4 、 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 LaF_3 、 LaCl_3 、 LaBr_3 、 LaI_3 、 $\text{Sm}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 SmF_3 、 SmCl_3 、 SmI_3 、 $\text{Yb}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 YbF_3 、 YbCl_3 、 $\text{Ti}(\text{OOCCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 TiF_4 、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 、 $\text{Zr}(\text{OOCCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 、 ZrF_4 、 ZrCl_4 、 ZrBr_4 、 ZrI_4 、 ZrOCl_2 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ZrO}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Hf}(\text{OOCCH}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ 、 HfOCl_2 、 HfF_4 、 HfCl_4 、 HfBr_4 、 HfI_4 、 $\text{V}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 VOSO_4 、 VOC_1_3 、 VC_1_3 、 VC_1_4 、 VBr_3 、 $\text{Nb}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_5$ 、 $\text{Nb}_2(\text{CO}_3)_5$ 、 $\text{Nb}(\text{NO}_3)_5$ 、 $\text{Nb}_2(\text{SO}_4)_5$ 、 NbF_5 、 NbCl_5 、 NbBr_5 、 NbI_5 、 $\text{Ta}(\text{OOCCH}_3)_5$ 、 $\text{Ta}_2(\text{CO}_3)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{NO}_3)_5$ 、 $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$ 、 TaF_5 、 TaCl_5 、 TaBr_5 、 TaI_5 、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OOCCH}_3)_2\text{OH}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ 、 CrPO_4 、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CrO_2Cl_2 、 CrF_3 、 CrCl_3 、 CrBr_3 、 CrI_3 、 MoOCl_4 、 MoC_1_3 、 MoCl_4 、 MoCl_5 、 MoF_6 、 MoI_2 、 WC_1_4 、 WC_1_6 、 WF_6 、 WB_5 、 $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnO 、 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 MnF_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 、 MnI_2 、 $\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 FeCO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 、 FePO_4 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeF_3 、 FeCl_3 、 FeBr_3 、 FeI_2 、 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、 $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 Co

16

$(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 CoCO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoC_2O_4 、 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 、 CoO_3 、 $(\text{PO}_4)_2$ 、 CoSO_4 、 CoF_2 、 CoC_1_2 、 CoBr_2 、 CoI_2 、 NiCO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiC_2O_4 、 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ 、 NiSO_4 、 NiCl_2 、 NiBr_2 、 $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 PbSO_4 、 PbC_1_2 、 PbBr_2 、 CuCl_2 、 CuBr_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuC_2O_4 、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 、 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 ZnC_1_3 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 ZnSO_4 、 ZnF_2 、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnI_2 、 $\text{Cd}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 、 CdSO_4 、 CdF_2 、 CdCl_2 、 CdBr_2 、 CdI_2 、 AlF_3 、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 AlI_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 AlPO_4 、 GeCl_4 、 GeBr_4 、 GeI_4 、 $\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ 、 SnF_4 、 SnCl_4 、 SnBr_4 、 SnI_4 、 $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_4$ 、 PbCO_3 、 PbHPO_4 、 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 、 PbF_2 、 PbI_2 等が挙げられる。酸処理は表面の不純物を取り除くほか、結晶構造の Al_1 、 Fe_1 、 Mg_1 等の陽イオンの一部または全部を溶出させることができる。

【0043】酸処理で用いられる酸は、好ましくは塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、シュウ酸から選択される。処理に用いる塩類および酸は、2種以上であってもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる場合においては、塩類処理を行った後、酸処理を行う方法、酸処理を行った後、塩類処理を行う方法、および塩類処理と酸処理を同時にを行う方法がある。

【0044】塩類および酸による処理条件は、特には制限されないが、通常、塩類および酸濃度は、0.1~30重量%、処理温度は室温~沸点、処理時間は、5分~24時間の条件を選択して、イオン交換性層状珪酸塩から成る群より選ばれた少なくとも一種の化合物を構成している物質の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。また、塩類および酸は、一般的には水溶液で用いられる。

【0045】本発明では、好ましくは上記塩類処理および/または酸処理を行うが、処理前、処理間、処理後に粉碎や造粒等で形状制御を行ってもよい。また、アルカリ処理や有機物処理などの化学処理を併用してもよい。

【0046】これらイオン交換性層状珪酸塩には、通常吸着水および層間水が含まれる。本発明においては、これらの吸着水および層間水を除去して成分【②-4】と

(10)

17

して使用するのが好ましい。

【0047】ここで吸着水とは、イオン交換性層状珪酸塩化合物粒子の表面あるいは結晶破面に吸着された水で、層間水は結晶の層間に存在する水である。本発明では、加熱処理によりこれらの吸着水および/または層間水を除去して使用することができる。

【0048】イオン交換性層状珪酸塩の吸着水および層間水の加熱処理方法は特に制限されないが、加熱脱水、気体流通下の加熱脱水、減圧下の加熱脱水および有機溶媒との共沸脱水等の方法が用いられる。加熱の際の温度は、イオン交換性層状珪酸塩および層間イオンの種類によるために一概に規定できないが層間水が残存しないように、100℃以上、好ましくは150℃以上であるが、構造破壊を生じるような高温条件（加熱時間にもよるが例えは800℃以上）は好ましくない。また、空気流通下での加熱等の架橋構造を形成させるような加熱脱水方法は、触媒の重合活性が低下し、好ましくない。加熱時間は0.5時間以上、好ましくは1時間以上である。その際、除去した後の成分【②-4】の水分含有率が、温度200℃、圧力1mmHgの条件下で2時間脱水した場合の水分含有率を0重量%とした時、3重量%以下、好ましくは1重量%以下、あることが好ましい。

【0049】以上のように、本発明において、成分【②-4】として、特に好ましいものは、塩類処理および/または酸処理を行って得られた、水分含有率が3重量%以下の、イオン交換性層状珪酸塩である。

【0050】また成分【②-4】は、平均粒径が5μm以上の球状粒子を用いるのが好ましい。より好ましくは、平均粒径が10μm以上の球状粒子を用いる。更に好ましくは平均粒径が10μm以上100μm以下の球状粒子を用いる。ここでいう平均粒径は、粒子の光学顕微鏡写真（倍率100倍）を画像処理して算出した数平均の粒径を表す。また成分【②-4】は、粒子の形状が球状であれば天然物あるいは市販品をそのまま使用してもよいし、造粒、分粒、分別等により粒子の形状および粒径を制御したものを用いてもよい。

【0051】ここで用いられる造粒法は例えば攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法、ブリッケティング、コンパクティング、押出造粒法、流動層造粒法、乳化造粒法、液中造粒法、圧縮成型造粒法等が挙げられるが、成分【②-4】を造粒することが可能な方法であれば特に限定されない。造粒法として好ましくは、攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法、流動層造粒法が挙げられ、特に好ましくは攪拌造粒法、噴霧造粒法が挙げられる。

尚、噴霧造粒を行う場合、原料スラリーの分散媒として水あるいはメタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の有機溶媒を用いる。好ましくは水を分散媒として用いる。球状粒子が得られる噴霧造粒の原料

(10)

18

スラリー液の成分【②-4】の濃度は0.1~70%、好ましくは1~50%、特に好ましくは5~30%である。球状粒子が得られる噴霧造粒の熱風の入り口温度は、分散媒により異なるが、水を例にとると80~260℃、好ましくは100~220℃で行う。

【0052】また造粒の際に有機物、無機溶媒、無機塩、各種バインダーを用いてもよい。用いられるバインダーとしては例えば砂糖、デキストローズ、コーンシロップ、ゼラチン、グルー、カルボキシメチルセルロース類、ポリビニルアルコール、水ガラス、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸マグネシウム、アルコール類、グリコール、澱粉、カゼイン、ラテックス、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、タール、ビッチ、アルミナゾル、シリカゲル、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等が挙げられる。

【0053】上記のようにして得られた球状粒子は、重合工程での破碎や微粉の生成を抑制するためには0.2MPa以上、特に好ましくは0.5MPa以上の圧縮破壊強度を有することが望ましい。このような粒子強度の場合には、特に予備重合を行う場合に、粒子性状改良効果が有効に発揮される。

【0054】本発明に用いることのできる成分②は、上記の内容のものである。これらは、成分②として単独で用いることもできるし、成分【②-1】のアルミニウムオキシ化合物と成分【②-2】のルイス酸、成分【②-3】の成分①と反応して成分①をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物との併用や、成分【②-3】の成分①と反応して成分①をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物と成分【②-4】のイオン交換性層状珪酸塩からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物との併用など任意の組合せも可能である。

成分③

本発明での好ましい重合触媒において、必要に応じて成分③として用いられる有機アルミニウム化合物の例は、一般式

A1R_aP_{3-a}

（式中、Rは炭素数1から20の炭化水素基、Pは水素、ハロゲン、アルコキシ基、aは0<a≤3の数）で示されるトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウムまたはジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノメトキシド等のハロゲンもしくはアルコキシ含有アルキルアルミニウムである。またこの他、メチルアルミニオキサン等のアルミニオキサン類等も使用できる。これらのうち特にトリアルキルアルミニウムが好ましい。

【0055】<触媒の調製/使用>成分①、成分②および必要に応じて成分③を接触させて触媒とする。その接触方法は特に限定されないが、以下のような順序で接触させることができる。また、この接触は触媒調製時だけ

50

でなく、オレフィンによる予備重合時、またはオレフィンの重合時に行っててもよい。

- 1) 成分①と成分②を接触させる
- 2) 成分①と成分②を接触させた後に成分③を添加する
- 3) 成分①と成分③を接触させた後に成分②を添加する
- 4) 成分②と成分③を接触させた後に成分①を添加する

そのほか、三成分を同時に接触させてもよい。

【0056】この触媒各成分の接触に際し、または接触の後にポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を共存させ、あるいは接触させてもよい。

【0057】接触は窒素等の不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中で行っててもよい。接触温度は、-20℃～溶媒の沸点の間で行い、特に室温から溶媒の沸点の間で行うのが好ましい。

【0058】本発明で使用する成分①、成分②の使用量は任意であるが、一般的に成分②として何を選択するのかで好ましい使用量の範囲が異なる。

【0059】成分②として成分【②-1】を使用する場合、成分【②-1】中のアルミニウム原子と成分①中の遷移金属の原子比(A1/Me)で1～100000、好ましくは10～10000、さらに好ましくは50～5000の範囲である。

【0060】成分②として成分【②-2】、成分【②-3】を使用する場合、成分②中の遷移金属と成分【②-2】、成分【②-3】のモル比で0.1～1000、好ましくは0.5～100、特に好ましくは1～50の範囲で使用される。必要に応じて成分③を使用する場合のその使用量は、対成分①に対するモル比で10⁵以下、さらに10⁴以下、特に10²以下、の範囲が好ましい。

【0061】成分②として成分【②-4】を使用する場合、成分【②-4】1gあたり成分①0.001～10mmol、好ましくは0.001～5mmolであり、成分③が0.01～10000mmol、好ましくは0.1～100mmolである。また、成分①中の遷移金属と成分③中のアルミニウム原子比が1:0.01～1000000、好ましくは0.1～100000である。

【0062】このようにして得られた触媒は、調製後に不活性溶媒、特に炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタンなどで洗浄せずに用いてもよく、また該溶媒を使用して洗浄した後に用いてもよい。

【0063】また、必要に応じて新たに前記成分③を組み合わせて用いてもよい。この際に用いられる成分③の量は、成分①中の遷移金属に対する成分③中のアルミニ

ウムの原子比で1:0～1000000になるように選ばれる。

【0064】重合の前に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロアルカン、スチレン等のオレフィンを予備的に重合させ、必要に応じて洗浄したものを触媒として用いることができる。

【0065】この予備的な重合は、不活性溶媒中で穏和な条件で行うことが好ましく、固体触媒1gあたり、0.01～1000g、好ましくは0.1～100g、の重合体が生成するように行うことが望ましい。

【0066】重合反応は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等の不活性炭化水素や液化α-オレフィン等の溶媒存在下、あるいは不存在下に行われる。温度は-50℃～250℃であり、圧力は特に制限されないが、好ましくは常圧～約2000kg·f/cm²の範囲である。

【0067】また、重合系内に分子量調節剤として水素を存在させてもよい。更に、重合温度、分子量調節剤の濃度等を変えて多段階で重合させてもよい。

【0068】

【実施例】下記の実施例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものである。本発明はその要旨を逸脱しないかぎりこれら実施例によって制約を受けるものではない。

【0069】なお、以下の触媒合成工程および重合工程は、すべて精製窒素雰囲気下で行った。また溶媒は、モレキュラーシーブMS-4Aで脱水したものを用いた。

【0070】GPCによる重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nは以下の方法により決定した。ウォーターズ製GPC 150C型の装置と昭和電工製AD 80M/Sのカラムを3本使用し、溶媒にオルトジクロロベンゼンを用い、測定温度140℃で行った。

<実施例1>

【ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド】の合成
特開昭62-207232号公報に記載された方法に従って合成した。すなわち、2-メチルアズレン2.22gをヘキサン30mlに溶かし、フェニルリチウムのシクロヘキサン-ジエチルエーテル溶液15.6ml

(1.0等量)を0℃で少しづつ加えた。この溶液を室温で1時間攪拌した後、-78℃に冷却しテトラヒドロフラン30mlを加えた。この溶液にジメチルジクロロシラン0.95mlを加え、室温まで昇温し、さらに50℃で1.5時間加熱した。この後、塩化アンモニウム水溶液を加え、分液した後、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン-ジクロロメタン5:1)で精製するとジメチルビス[1-

(12)

21

(2-メチル-4-フェニル-1, 4-ジヒドロアズレニル) シラン 1. 48 g が得られた。

【0071】上記で得られたジメチルビス [1-(2-メチル-4-フェニル-1, 4-ジヒドロアズレニル) シラン 768 g をジエチルエーテル 15 ml に溶かし、-78℃でノルマルブチルリチウムのヘキサン溶液 1. 98 ml (1. 64 mol/L) を滴下し、徐々に昇温して室温で 12 時間攪拌した。減圧下溶媒除去した後、得られた固体をヘキサンで洗浄し減圧乾固した。これにトルエン・ジエチルエーテル (40:1) 20 ml を加え、-60℃で四塩化ジルコニウム 325 mg を加え、徐々に昇温して室温で 15 分間攪拌した。得られた溶液を減圧下濃縮し、ヘキサンを加えて再沈殿させるとジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロリドのジアステレオマー混合物 (下記のスペクトルデータを示すジアステレオマー A および B の混合物) 150 mg が得られた。

【0072】[精製法] ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロリドのジアステレオマー混合物 (ジアステレオマー A および B) 887 mg を塩化メチレン 30 ml に溶解し、100W 高圧水銀ランプを有するバイレックスガラス製の反射器に導入した。この溶液を攪拌しながら常圧下 30 分間光照射 (300 nm ~ 600 nm) した後、塩化メチレンを減圧下留去した。得られた黄色の固体にトルエン 7 ml を加え攪拌した後静置すると、黄色の固体が沈殿し上澄みを除いた。さらに同様の操作をトルエン 4 ml、2 ml、ヘキサン 2 ml で行った後、得られた固形物を減圧下乾固すると、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロリドの単一のジアステレオマー (下記のスペクトルデータを示すジアステレオマー A) 437 mg が得られた。

A

1H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ 0. 51 (s, 6 H, Si (CH₃)₂)、1. 92 (s, 6 H, CH₃)、5. 30 (br d, 2 H)、5. 75 - 5. 95 (m, 6 H)、6. 13 (s, 2 H)、6. 68 (d, J = 14 Hz, 2 H)、7. 05 - 7. 20 (m, 2 H, arom)、7. 56 (d, J = 7 Hz, 4 H)

B

1H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ 0. 44 (s, 3 H, Si (CH₃)₂)、0. 59 (s, 3 H, Si (CH₃)₂)、1. 84 (s, 6 H, CH₃)、5. 38 (br d, 2 H)、5. 75 - 6. 00 (m, 6 H)、6. 13 (s, 2 H)、6. 78 (d, J = 14 Hz, 2 H)、7. 00 - 7. 20 (m, 2 H, arom)、7. 56 (d, J = 7 Hz, 4 H)

22

【0073】[触媒の合成]

[粘土鉱物の化学処理] 塩化マグネシウム 1. 25 kg を溶解させた脱塩水 6. 3 リットル中に市販のモンモリロナイト (クニミネ工業製、クニビア F) 1 kg を分散させ、80℃で 1 時間攪拌した。この固体を水洗した後、8% の塩酸水溶液 7 リットル中に分散させ、90℃で 2 時間攪拌し、脱塩水で洗浄した。このモンモリロナイトの水スラリー液を固形分濃度 15% に調整し、スプレードライヤーにより噴霧造粒を行って、球状粒子を得た。その後、この粒子を 200℃で 2 時間減圧乾燥させた。

[触媒成分の調製] 内容積 0. 5 リットルの攪拌翼のついたガラス製反応器で、上記で得たジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル) ジルコニウムジクロリド 0. 015 mmol とトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 0. 3 mmol を混合し、ここに、化学処理粘土 1. 0 g を添加し、室温で 5 分攪拌混合して固体触媒成分のトルエンスラリーを得た。

【重合】 内容積 3 リットルのオートクレーブ内をプロピレンで十分置換した後に、十分に脱水した液化プロピレン 750 g を導入した。これに、トリイソブチルアルミニウム・ノルマルヘプタン溶液 2. 76 ml (2. 02 mmol) を加え、70℃に昇温した。その後、上記固体触媒成分を 50 mg をアルゴンで圧入して重合を開始させ 75℃で 2 時間反応させた。その後、エタノール 10 ml を圧入して反応を停止し、残ガスをバージしたところ 145 g のポリマーが得られた。

【0074】このポリマーの分析値は、アイソタクチックトリアッド分率が 99. 8%、2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 1. 18%、1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0. 08%、GPC による重量平均分子量が 290, 500 であった。

【0075】<実施例 2>

[メチルイソブチルアルモキサンの製造] 充分に窒素置換した攪拌機および還流コンデンサー付の 1000 ミリリットルフラスコに、脱水及び脱酸素したトルエン 100 ミリリットルを導入した。次いで、2 本の滴下ロートの一方に、トリメチルアルミニウム 0. 72 g (10 ミリモル)、トリイソブチルアルミニウム 1. 96 g (10 ミリモル) をトルエン 50 ミリリットルに希釈し、他の一方に飽和水含有のトルエンを導入し、30℃の条件下で混合アルミニウム溶液及び飽和水含有トルエンを A 1 および H₂O を等モルずつ 3 時間かけてフィードした。フィード終了後、50℃に昇温し 2 時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧蒸留して 1. 9 g の白色固体のメチルイソブチルアルモキサンを得た。得られた白色固体をトルエンに希釈し、²⁷Al-NMR の測定の結果、ケミカルシフト 174 ppm、半値幅 5844 Hz のスペクトルを示した。

(13)

23

【0076】 [重合] 内容積3リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで充分に置換した後、充分に脱水および脱酸素したヘプタンを1.5リットル導入し、内温を75℃に維持した。次いで、あらかじめトルエンに希釈したメチルイソブチルアルモキサン200mgを添加し、さらに、トルエンに希釈したジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルジヒドロアズレニル)ジルコニウムジクロリド0.4mgを加えた。その後、75℃に昇温し。プロピレンを5kg/cm²・Gまで

24

昇圧し、重合を開始させ、3時間その温度を維持した。反応終了後、残ガスをページして得られたポリマースラリーから濾過によって溶媒を分離し、ポリマーを乾燥した。その結果、9.6gのポリマーが得られた。このポリマーを分析したところ、アイソタクチックトリアッド分率が99.8%、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.16%、1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.14%、GPCによる重量平均分子量が176,100であった。

フロントページの続き

(72) 発明者 桑原明

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市総合研究所内